

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-278985

(P2001-278985A)

(43) 公開日 平成13年10月10日 (2001. 10. 10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 G 81/02		C 0 8 G 81/02	4 J 0 0 2
C 0 8 L 23/00		C 0 8 L 23/00	4 J 0 3 1
75/04		75/04	
101/00		101/00	
C 0 9 K 3/16	1 0 2	C 0 9 K 3/16	1 0 2 H
審査請求 有 請求項の数26 O L (全 33 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-32519(P2000-32519)

(22) 出願日 平成12年2月9日(2000. 2. 9)

(31) 優先権主張番号 特願平11-32164

(32) 優先日 平成11年2月10日(1999. 2. 10)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平11-91294

(32) 優先日 平成11年3月31日(1999. 3. 31)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平11-332469

(32) 優先日 平成11年11月24日(1999. 11. 24)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72) 発明者 樋口 彰一

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(72) 発明者 千田 英一

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ブロックポリマー及びこれからなる帯電防止剤

(57) 【要約】

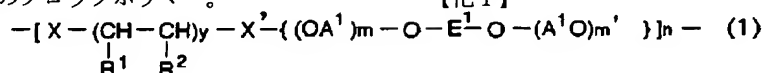
【課題】 少量の添加で、いかなる成形法を用いても優れた永久帯電防止性を有し、かつ機械的強度に優れる成形体を与える樹脂組成物及びそのためのブロックポリマーを提供する。

【解決手段】 ポリオレフィン (a) のブロックと、体積固有抵抗値が $10^5 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ の親水性ポリマー (b) のブロックが繰り返し交互に結合した構造を有することを特徴とするブロックポリマー (A) を用いる。

【特許請求の範囲】

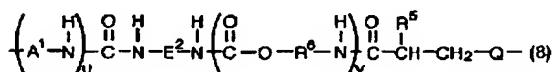
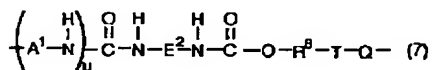
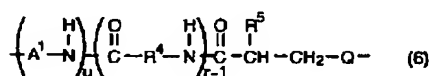
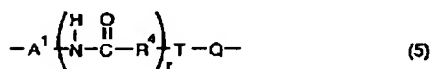
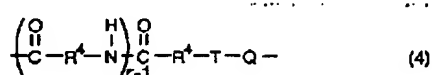
【請求項1】 ポリオレフィン(a)のブロックと、体積固有抵抗値が $10^5 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ の親水性ポリマー(b)のブロックとが、繰り返し交互に結合した構造を有することを特徴とするブロックポリマー(A)。

【請求項2】 (A)のゲルパーミエションクロマトグラフィーによる数平均分子量が2,000~60,000である請求項1記載のブロックポリマー。



一般式(1)中、nは2~50の整数、 R^1 及び R^2 の一方は水素原子であり他方は水素原子又は炭素数1~10のアルキル基、yは15~800の整数、 E^1 はジオール(b0)から水酸基を除いた残基、 A^1 は炭素数2~4のアルキレン基、m及び m' は1~300の整数を表し、X及び X' は下記一般式(2)~(8)で示される

X

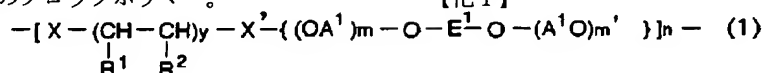


一般式(2)~(8)及び(2')~(8')中、 R^3 、 R^3' は炭素数2~3の三価の炭化水素基、 R^4 は炭素数1~11の二価の炭化水素基、 R^5 は水素又は炭素数1~10のアルキル基、 R^6 は炭素数2~22の炭

【請求項3】 (a)が、カルボニル基をポリマーの両末端に有するポリオレフィン(a1)及び/又はカルボニル基をポリマーの片末端に有するポリオレフィン(a4)である請求項1又は2記載のブロックポリマー。

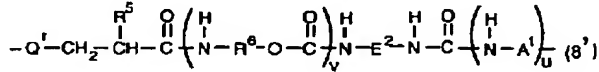
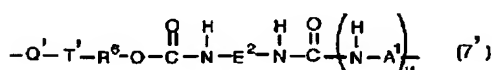
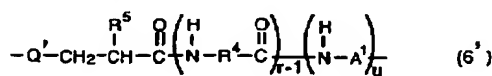
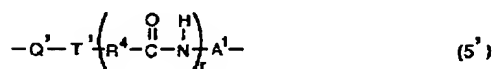
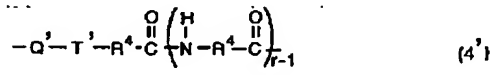
【請求項4】 (A)が下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有するブロックポリマー(A1)からなる請求項1~3のいずれか記載のブロックポリマー。

【化1】



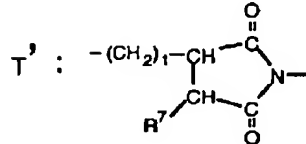
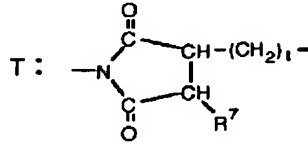
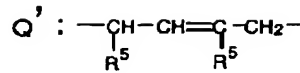
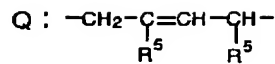
基から選ばれる基及び対応する(2')~(8')で示される基から選ばれる基、すなわち、Xが一般式(2)で示される基のとき、 X' は一般式(2')で示される基であり、一般式(3)~(8)及び(3')~(8')についても同様の関係である。

【化2】

 X' 

40 化水素基、 E^2 は有機ジイソシアネート残基を表し、rは1~10、u及びvは0又は1である。又、 Q' 、 T' 及び T' は次式で示される基である。

【化3】



ただし、 R^5 は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基、 R^7 は水素原子又はメチル基、 t は R^7 がメチル基のとき0、水素原子のとき1である。

【請求項5】 一般式(1)における E^1 が、脂肪族二価アルコール、二価フェノール又は三級アミノ基含有ジオールから水酸基を除いた残基である請求項4記載のブロックポリマー。

【請求項6】 (b)が、分子内に非イオン性分子鎖(c1)で隔てられた2～80個のカチオン性基(c2)を有するカチオン性ポリマー(b3)である請求項1～3のいずれか記載のブロックポリマー。

【請求項7】 (c2)が、四級アンモニウム塩又はホスホニウム塩を有する基である請求項6記載のブロックポリマー。

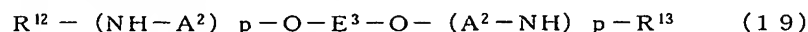
【請求項8】 (c2)の対アニオンが、プロトン酸(d1)とルイス酸(d2)との組み合わせからなる超強酸のアニオンである請求項7記載のブロックポリマー。

【請求項9】 (c2)の対アニオンが、Hammettの酸度関数(−H₀)が12～20の超強酸のアニオンである請求項8記載のブロックポリマー。

【請求項10】 (c2)の対アニオンが、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 BF_3Cl^- 及び PF_5Cl^- からなる群から選ばれる少なくとも1種のアニオンである請求項6～9のいずれか記載のブロックポリマー。

【請求項11】 (c1)が、二価の炭化水素基、又はエーテル結合、チオエーテル結合、カルボニル結合、エステル結合、イミノ結合、アミド結合、イミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、カーボネート結合及び/若しくはシロキシ結合を有する炭化水素基並びに窒素原子若しくは酸素原子を含む複素環構造を有する炭化水素基からなる群から選ばれる少なくとも1種の二価の炭化水素基である請求項6～10のいずれか記載のブロックポリマー。

【請求項12】 (b)が、スルホン基を有するジカルボン酸(e1)と、ジオール(b0)又はポリエーテル(b1)とを必須構成単位とし、かつ分子内に2～80個のスルホン基を有するアニオン性ポリマー(b4)である請求項1～3のいずれか記載のブロックポリマー



式中、 E^3 はポリエーテル基含有親水性ポリマー残基、

R^{12} 及び R^{13} は水素原子、式 $-CO-NH-E^2-NH$

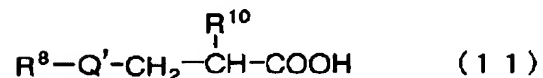
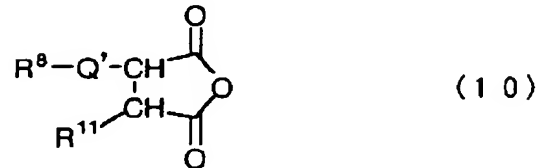
一。

【請求項13】 (b)が、(e1)と、炭素数2～10のアルカンジオール、ポリエチレングリコール及びビスフェノールのエチレンオキシド付加物からなる群から選ばれる化合物とを必須構成単位とする請求項12記載のブロックポリマー。

【請求項14】 (A)が、(a)と(b)とが(a)－(b)型又は(a)－(b)－(a)型に結合されてなるブロックポリマー(A2)である請求項1～3のいずれか記載のブロックポリマー。

【請求項15】 (a)が下記一般式(9)～(11)のいずれかで示されるカルボニル基をポリマーの片末端に有するポリオレフィン(a4)である請求項14記載のブロックポリマー。

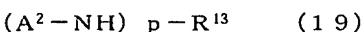
【化4】



式中、 R^8 はポリオレフィン残基、 Q' は式 $-CH(R^{10})-CH=C(R^{10})-CH_2-$ で示される基、 R^9 は炭素数2～3の三価の炭化水素基、 R^{10} は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基、 R^{11} は水素原子又はメチル基である。

【請求項16】 (b)が下記一般式(19)で示されるポリマー(b2)である請求項14又は15記載のブロックポリマー。

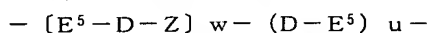
【化5】



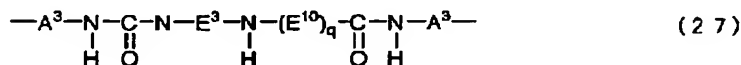
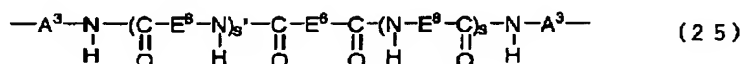
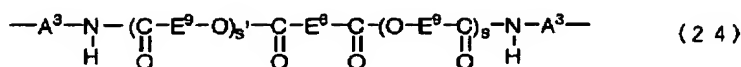
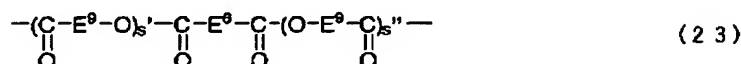
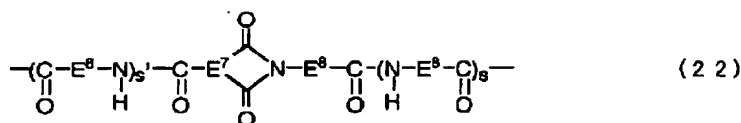
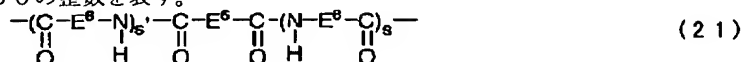
$COO-R^{14}-NH_2$ 、式 $-CO-NH-E^2-NCO$ 、

式 $G-$ 又は式 $-CH_2CH(OH)CH_2-O-E^4-O$

—Gで示される基、pは0又は1、A²は炭素数2～4のアルキレン基又は式—(R¹⁵—CO) r—で示される基、R¹⁴は炭素数2～12の2価の炭化水素基、R¹⁵は炭素数1～11の2価の炭化水素基、rは1～10の整数、E²は有機ジイソシアネートの残基、Gはグリンジ



式中、E⁵はポリエーテル(ｂ1)の残基、Dは酸素原子及び／又はイミノ基、Zはポリエステルアミド、ポリアミドイミド、ポリエステル、ポリアミド及びポリウレタンからなる群から選ばれるポリマーのセグメント、uは0又は1、wは2～50の整数を表す。



式中E⁶は炭素数4～20のジカルボン酸からカルボキシル基を除いた残基、E⁷は三価若しくは四価の芳香族カルボン酸から3個のカルボキシル基を除いた残基、E⁸は炭素数4～12のジカルボン酸と炭素数2～12のジアミン(Q1-3)とのモノアミド及び炭素数6～12のアミノカルボン酸からなる群から選ばれるポリアミド形成成分から末端のアミノ基とカルボキシル基を除いた残基、E⁹は炭素数4～12のジカルボン酸と炭素数2～12のジオール(b0)とのエステル及び炭素数6～12のオキシカルボン酸からなる群から選ばれるポリエステル形成成分から末端の水酸基とカルボキシル基を除いた残基、s、s'、s''は0又は1～50の整数、(s+s')は少なくとも1、A³は炭素数2～4のアルキレン基又は式-R¹⁶-CO-で示される基、R¹⁶は

ル基、E⁴はジグリシジルエーテル(GOE⁴OG)からグリシジルオキシ基を除いた残基を表す。

【請求項 17】 E^3 が下記一般式 (20) で示される
基である請求項 16 記載のブロックポリマー。

【化6】

(20)

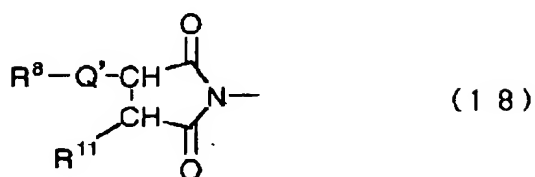
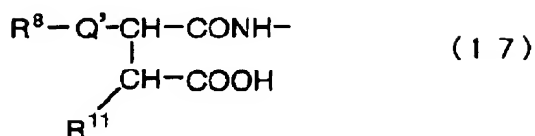
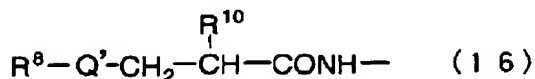
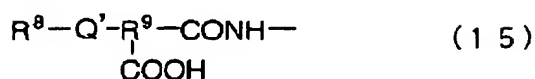
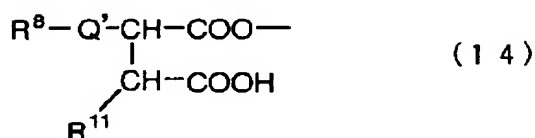
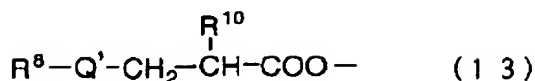
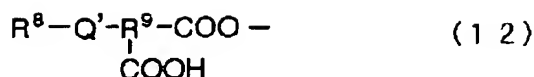
【請求項 18】 Z が下記一般式 (21) ~ (27) のいずれかで示されるセグメントである請求項 17 記載のブロックポリマー。

【化7】

炭素数 1 ～ 11 の 2 価の炭化水素基、 q は 0 または 1 ～ 10 の整数、 E^{10} は式 $-CO-D-E^{11}-D-CO-NH-E^2-NH-$ で示される基、 E^2 は有機ジイソシアネートの残基、 D は酸素原子及び／又はイミノ基、 E^{11} は鎖伸張剤の残基である。

【請求項 19】 (b 2) の末端の一方又は両方が、下記一般式 (12) ～ (18) の何れかで示される基で置き換えられた構造のものである請求項 14 ～ 18 いずれか記載のブロックポリマー。

【化8】



式中、 R^8 はポリオレフィン残基、 Q' は式 $-\text{CH}(\text{R}^{10})-\text{CH}=\text{C}(\text{R}^{10})-\text{CH}_2-$ で示される基、 R^9 は炭素数2～3の三価の炭化水素基、 R^{10} は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基、 R^{11} は水素原子又はメチル基である。

【請求項20】 ポリオレフィン残基 R^8 が式 $\text{R}^{17}-\{\text{CH}(\text{R}^{18})-\text{CH}(\text{R}^{19})\}_y-$ （式中、 R^{17} は水素原子又は $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$ で示される基、 R^{18} 及び R^{19} の一方は水素原子で他方は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基、 y は15～800の整数を表す。）で示される基であり、 R^{12} 及び R^{13} は水素原子及び／又は式： $-\text{CO}-\text{NH}-\text{E}^2-\text{NCO}$ で示される基であり、 Z が一般式(21)で示されるポリエステルアミドセグメントである、請求項19記載のブロックポリマー。

【請求項21】 請求項1～20いずれか記載の(A)を含有してなる帯電防止剤。

【請求項22】 請求項1～21いずれか記載の(A)

と熱可塑性樹脂(B)とからなる帯電防止性樹脂組成物。

【請求項23】 (B)がポリオレフィン樹脂(B1)からなる請求項22記載の樹脂組成物。

【請求項24】 (B)がポリオレフィン樹脂(B1)と、ポリアミド樹脂(B5)、ポリエステル樹脂(B6)及びポリアセタール樹脂(B7)からなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂(BB)とからなり、(B)の含量が(B1)100重量部当たり1～20重量部である請求項22又は23記載の樹脂組成物。

【請求項25】 さらに、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の塩(C)、界面活性剤(D)、相溶化剤(E)及び他の高分子帯電防止剤からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有してなる請求項22～24のいずれか記載の樹脂組成物。

【請求項26】 請求項1～20いずれか記載の(A)を含有してなる樹脂組成物からなる成形体に塗装又は印刷を施してなる成形物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ブロックポリマー及びこれからなる帯電防止剤に関する。さらに詳しくは、塗装又は印刷される成形物品に適した帯電防止剤用のブロックポリマー及びこれからなる帯電防止剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリオレフィンのブロックと親水性ポリマーのブロックとが繰り返し構造を有するブロックポリマーは従来知られていない。一方、ポリオレフィンなどの熱可塑性樹脂に永久帯電防止性を付与する方法としてはポリエーテルエステルアミド等の帯電防止剤を練り込む方法が一般的に採用されており、ポリオレフィンとポリエーテルエステルアミドとの相溶性を良くするために高分子量の酸変性ポリオレフィンを併用する方法（例えば、特開平1-16234号公報、特開平3-290464号公報等）が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、この方法では、結晶性のポリオレフィン成形物表面にポリエーテルエステルアミドが配向しにくく、且つ剪断がかからない押出成形や圧縮成形等では、ポリエーテルエステルアミド等の帯電防止剤を多量に添加する必要があった。さらに、相溶性が不十分のため、成形時に金型汚染や、ロール汚染が発生する問題があった。また、樹脂との相溶性を上げるために多量の相溶化剤が必要となるため、樹脂の機械的強度や成形性が低下するという問題は依然として解決されていなかった。このため、成形法にかかわらず少量の添加量で永久帯電防止性及び機械的強度に優れたポリオレフィン系樹脂組成物を与える帯電防止剤が強く求められていた。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、ポリオレフィンと親水性ポリマーとのブロックポリマーが、樹脂中、特にポリオレフィン中で相溶化剤を必要とすることなく微分散し、剪断がかからない方法で成形しても少量の添加で成形体が永久帯電防止性を有し、かつ相溶性も良いために成形時に金型汚染やロール汚染が発生せず、機械的強度にも優れる熱可塑性樹脂が得られることを見だし、本発明に到達した。すなわち、本発明は、ポリオレフィン

(a) のブロックと、体積固有抵抗値が $10^5 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ の親水性ポリマー (b) のブロックとが、繰り返し交互に結合した構造を有することを特徴とするブロックポリマー (A)；該ブロックポリマー (A) を含有してなる帯電防止剤；該 (A) と熱可塑性樹脂 (B) とからなる樹脂組成物；並びに該 (A) を含有してなる樹脂組成物からなる成形体に塗装又は印刷を施してなる成形物品である。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明のブロックポリマー (A) は、(a) のブロックと、(b) のブロックとが、エステル結合、アミド結合、エーテル結合、ウレタン結合、イミド結合から選ばれる少なくとも 1 種の結合を介して繰り返し交互に結合した構造を有する。ブロックポリマー (A) を構成するポリオレフィン (a) のブロックとしては、カルボニル基（好ましくは、カルボキシル基、以下同じ。）をポリマーの両末端に有するポリオレフィン (a1)、水酸基をポリマーの両末端に有するポリオレフィン (a2)、アミノ基をポリマーの両末端に有するポリオレフィン (a3) が使用できる。さらに、カルボニル基をポリマーの片末端に有するポリオレフィン (a4)、水酸基をポリマーの片末端に有するポリオレフィン (a5)、アミノ基をポリマーの片末端に有するポリオレフィン (a6) が使用できる。このうち、変性のし易さからカルボニル基を有するポリオレフィン (a1) 及び (a4) が好ましい。

【0006】(a1) としては、両末端が変性可能なポリオレフィンを主成分（含量 50% 以上、好ましくは 75% 以上）とするポリオレフィン (a0) の両末端にカルボニル基を導入したものが用いられる。(a2) としては、(a0) の両末端に水酸基を導入したものが用いられる。(a3) としては、(a0) の両末端にアミノ基を導入したものが用いられる。(a0) としては、炭素数 2～30 のオレフィンの 1 種又は 2 種以上の混合物（好ましくは炭素数 2～12 のオレフィン、特に好ましくはプロピレン及び／又はエチレン）の重合によって得られるポリオレフィン、及び高分子量のポリオレフィン（炭素数 2～30 のオレフィン、好ましくは炭素数 2～12 のオレフィンの重合によって得られるポリオレフィン、特に好ましくはポリプロピレン及び／又はポリエチ

レン）の熱減成法によって得られる低分子量ポリオレフィンが挙げられる。

【0007】(a0) のゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる数平均分子量（以下、 M_n と略する。）は、通常 800～20,000、好ましくは 1,000～10,000、特に好ましくは 1,200～6,000 である。なお、 M_n の測定条件は以下の通りである（以下、 M_n は同じ条件で測定するものである。）

装 置 : 高温ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC)

溶 媒 : オルトジクロロベンゼン

基準物質 : ポリスチレン

サンプル濃度 : 3 mg/ml

カラム温度 : 135℃

(a0) としては、炭素数 1000 当たり 1～40 個、好ましくは 1～30 個、特に好ましくは 4～20 個の二重結合を有するものである。変性のしやすさの点で、熱減成法による低分子量ポリオレフィン（特に M_n が 1,200～6,000 のポリエチレン及びポリプロピレン）が好ましい。熱減成法による低分子量ポリオレフィンでは、 M_n が 800～6,000 の範囲で、一分子当たりの平均末端二重結合量が 1.5～2 個のものが得られる〔村田勝英、牧野忠彦、日本化学会誌、p192 (1975)〕。熱減成法による低分子量ポリオレフィンは、例えば特開平 3-62804 号公報記載の方法により得ることができる。

【0008】(a4) としては、片末端が変性可能なポリオレフィンを主成分（含量 50% 以上、好ましくは 75% 以上）とするポリオレフィン (a00) の片末端にカルボニル基を導入したものが用いられる。(a5) としては、(a00) の片末端に水酸基を導入したものが用いられる。(a6) としては、(a00) の片末端にアミノ基を導入したものが用いられる。(a00) は、(a0) と同様にして得ることができ、(a00) の M_n は、通常 2,000～50,000、好ましくは 2,500～30,000、特に好ましくは 3,000～20,000 である。(a00) としては、炭素数 1000 当たり 0.3～20 個、好ましくは 0.5～15 個、特に好ましくは 0.7～10 個の二重結合を有するものである。変性のしやすさの点で、熱減成法による低分子量ポリオレフィン（特に M_n が 2,000～20,000 のポリエチレン及び／又はポリプロピレン）が好ましい。熱減成法による低分子量ポリオレフィンでは、 M_n が 5,000～30,000 の範囲で、一分子当たりの平均末端二重結合量が 1～1.5 個のものが得られる。なお、(a0) 及び (a00) は、通常これらの混合物として得られるが、これらの混合物をそのまま使用してもよく、精製分離してから使用しても構わない。製造コスト等の観点から、混合物として使用するのが好ましい。

【0009】(a1)としては、(a0)の末端を α 、 β 不飽和カルボン酸(無水物)で変性したカルボニル基を有するポリオレフィン(a1-1)、(a1-1)をラクタム又はアミノカルボン酸で二次変性したカルボニル基を有するポリオレフィン(a1-2)、(a0)を酸素及び/若しくはオゾンによる酸化又はオキシ法によるヒドロホルミル化により変性したカルボニル基を有するポリオレフィン(a1-3)、(a1-3)をラクタム又はアミノカルボン酸で二次変性したカルボニル基を有するポリオレフィン(a1-4)、及びこれらの2種以上の混合物が使用できる。

【0010】(a1-1)は、(a0)を α 、 β -不飽和カルボン酸(無水物)(α 、 β -不飽和カルボン酸及び/又はその無水物を意味し、以下、同様の表現を用いる)により変性することにより得ることができる。変性に用いられる α 、 β -不飽和カルボン酸(無水物)としては、モノカルボン酸、ジカルボン酸及びこれらの無水物、例えば(メタ)アクリル酸、マレイン酸(無水物)、フマル酸、イタコン酸(無水物)及びシトラコン酸(無水物)等が挙げられる。これらのうち好ましいものはマレイン酸(無水物)及びフマル酸、特に好ましくはマレイン酸(無水物)である。変性に使用する α 、 β -不飽和カルボン酸(無水物)の量は、ポリオレフィン(a0)又は(a00)の重量に基づき、通常0.5~40%、好ましくは1~30%である(上記及び以下において、%は重量%を表わす。)。 α 、 β -不飽和カルボン酸(無水物)による変性は、(a0)の末端二重結合に、溶液法又は熔融法のいずれかの方法で、 α 、 β -不飽和カルボン酸(無水物)を熱的に付加(エン反応)させることにより行うことができる。(a0)に α 、 β -不飽和カルボン酸(無水物)を反応させる温度は、通常170~230℃である。

【0011】(a1-2)は、(a1-1)をラクタム又はアミノカルボン酸で二次変性することにより得ることができる。二次変性に用いるラクタムとしては、炭素数6~12のラクタム、例えば、カプロラクタム、エナントラクタム、ラウロラクタム及びウンデカノラクタム等が挙げられる。また、アミノカルボン酸としては、炭素数2~12のアミノカルボン酸、例えば、グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン及びフェニルアラニン等のアミノ酸、 ω -アミノカブロン酸、 ω -アミノエナント酸、 ω -アミノカブリン酸、 ω -アミノベルゴン酸、 ω -アミノカブリン酸、11-アミノウンデカン酸、及び12-アミノドデカン酸等が挙げられる。これらのうち好ましいのは、カプロラクタム及び12-アミノドデカン酸である。二次変性に用いるラクタム又はアミノカルボン酸の量は、(a1-1)中の α 、 β 不飽和カルボン酸(無水物)の残基1個当たり0.1~50個、好ましくは0.3~20個、特に好ましくは0.5~10個、最も好ましくは1個である。

【0012】(a1-3)は、(a0)を酸素及び/若しくはオゾンにより酸化又はオキシ法によりヒドロホルミル化することにより得ることができる。酸化によるカルボニル基の導入は、例えば米国特許第3,692,877号明細書記載の方法で行うことができる。

【0013】(a1-4)は、(a1-3)をラクタム又はアミノカルボン酸で二次変性することにより得ることができる。ラクタム及びアミノカルボン酸は、(a1-2)で使用できるものと同じものが使用できる。

【0014】(a1)のMnは、通常800~25,000、好ましくは1,000~20,000、特に好ましくは2,500~10,000である。Mnが800~25,000の範囲であると、耐熱性の点及び後述する親水性ポリマー(b)との反応性の点で好ましい。また、該(a1)の酸価は、通常4~280(mg KOH/g、以下、数値のみを記載する。)、好ましくは4~100、特に好ましくは5~50である。酸価がこの範囲であると、後述する親水性ポリマー(b)との反応性の点で好ましい。

【0015】(a2)としては、(a1)をヒドロキシルアミンで変性したヒドロキシル基を有するポリオレフィン、及びこれらの2種以上の混合物が使用できる。変性に使用できるヒドロキシルアミンとしては、炭素数2~10のヒドロキシルアミン、例えば、2-アミノエタノール、3-アミノプロパノール、1-アミノ-2-プロパノール、4-アミノブタノール、5-アミノペンタノール、6-アミノヘキサノール、3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサノール等が挙げられる。これらのうち好ましいのは、2-アミノエタノールである。ヒドロキシルアミンによる変性は、(a1)とヒドロキシルアミンとを直接反応させることにより行うことができる。反応温度は、通常120~230℃である。変性に用いるヒドロキシルアミンのヒドロキシル基の量は、(a1)中の α 、 β 不飽和カルボン酸(無水物)の残基1個当たり0.1~2個、好ましくは0.3~1.5個、特に好ましくは0.5~1.2個、最も好ましくは1個である。

【0016】(a2)のMnは、通常800~25,000、好ましくは1,000~20,000、特に好ましくは2,500~10,000である。Mnが800~25,000の範囲であると、耐熱性の点及び後述する親水性ポリマー(b)との反応性の点で好ましい。また、(a2)の水酸基価は、通常4~280(mg KOH/g、以下、数値のみを記載する。)、好ましくは4~100、特に好ましくは5~50である。水酸基価がこの範囲であると、後述する親水性ポリマー(b)との反応性の点で好ましい。

【0017】(a3)としては、(a1)をジアミン(Q1-3)で変性したアミノ基を有するポリオレフィン、及びこれらの2種以上の混合物が使用できる。この

変性に用いるジアミン (Q1-3) としては、炭素数 2~18、好ましくは 2~12 のジアミン、例えば、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン等が挙げられる。これらのうち好ましいのは、エチレンジアミンである。ジアミンによる変性は、(a1) とジアミン (Q1-3) とを直接反応させることにより行うことができる。反応温度は、通常 120~230℃である。変性に用いるジアミンのアミノ基の量は、(a1) 中の α 、 β 不飽和カルボン酸 (無水物) の残基 1 個当たり 0.1~2 個、好ましくは 0.3~1.5 個、特に好ましくは 0.5~1.2 個、最も好ましくは 1 個である。

【0018】(a3) の Mn は、通常 800~25,000、好ましくは 1,000~20,000、特に好ましくは 2,500~10,000 である。Mn が 800~25,000 の範囲であると、耐熱性の点及び後述する親水性ポリマー (b) との反応性の点で好ましい。また、(a3) のアミン価は、通常 4~280 (mg KOH/g、以下、数値のみを記載する。)、好ましくは 4~100、特に好ましくは 5~50 である。アミン価がこの範囲であると、後述する親水性ポリマー (b) との反応性の点で好ましい。

【0019】(a4) としては、(a00) の末端を α 、 β 不飽和カルボン酸 (無水物) で変性したカルボニル基を有するポリオレフィン (a4-1)、(a4-1) をラクタム又はアミノカルボン酸で二次変性したカルボニル基を有するポリオレフィン (a4-2)、(a00) を酸素及び/若しくはオゾンによる酸化又はオキシソ法によるヒドロホルミル化により変性したカルボニル基を有するポリオレフィン (a4-3)、(a4-3) をラクタム又はアミノカルボン酸で二次変性したカルボニル基を有するポリオレフィン (a4-4)、及びこれらの 2 種以上の混合物が使用できる。(a4) は、(a1) と同様にして得ることができる。(a4) の Mn は、通常 800~50,000、好ましくは 1,000~30,000、特に好ましくは 2,000~20,000 である。Mn が 800~50,000 の範囲であると、耐熱性の点及び後述する親水性ポリマー (b) との反応性の点で好ましい。また、(a4) の酸価は、好ましくは 1~70、特に好ましくは 2~50 である。酸価がこの範囲であると、後述する親水性ポリマー (b) との反応性の点で好ましい。

【0020】(a5) としては、(a4) をヒドロキシルアミンで変性したポリオレフィン (a5-1)、及びこれらの 2 種以上の混合物が使用できる。(a5) は、(a2) と同様にして得ることができる。(a5) の Mn は、通常 800~50,000、好ましくは 1,000~30,000、特に好ましくは 2,000~20,000 である。Mn が 800~50,000 の範囲であ

ると、耐熱性の点及び後述する親水性ポリマー (b) との反応性の点で好ましい。また、(a5) の水酸基価は、好ましくは 1~70、特に好ましくは 2~50 である。水酸基価がこの範囲であると、後述する親水性ポリマー (b) との反応性の点で好ましい。

【0021】(a6) としては、(a4) をジアミン (Q1-3) で変性したポリオレフィン、及びこれらの 2 種以上の混合物が使用できる。(a6) は、(a3) と同様にして得ることができる。(a6) の Mn は、通常 800~50,000、好ましくは 1,000~30,000、特に好ましくは 2,000~20,000 である。Mn が 800~50,000 の範囲であると、耐熱性の点及び後述する親水性ポリマー (b) との反応性の点で好ましい。また、(a6) のアミン価は、好ましくは 1~70、特に好ましくは 2~50 である。アミン価がこの範囲であると、後述する親水性ポリマー (b) との反応性の点で好ましい。なお、(a1) と (a4) は、通常これらの混合物として得られるが、これらの混合物をそのまま使用してもよく、精製分離してから使用しても構わない。製造コスト等の観点から、混合物として使用するのが好ましい。また、(a2) と (a5) 及び (a3) と (a6) も同様に混合物のまま使用してもよく、製造コスト等の観点から、混合物として使用するのが好ましい。

【0022】ブロックポリマー (A) を構成する親水性ポリマー (b) としては、ポリエーテル (b1)、ポリエーテル含有親水性ポリマー (b2)、カチオン性ポリマー (b3) 及びアニオン性ポリマー (b4) が使用できる。(b1) としては、ポリエーテルジオール (b1-1)、ポリエーテルジアミン (b1-2)、及びこれらの変性物 (b1-3) が使用できる。(b2) としては、ポリエーテルセグメント形成成分としてポリエーテルジオール (b1-1) のセグメントを有するポリエーテルエステルアミド (b2-1)、同じく (b1-1) のセグメントを有するポリエーテルアミドイミド (b2-2)、同じく (b1-1) のセグメントを有するポリエーテルエステル (b2-3)、同じく (b1-2) のセグメントを有するポリエーテルアミド (b2-4) 及び同じく (b1-1) 又は (b1-2) のセグメントを有するポリエーテルウレタン (b2-5) が使用できる。(b3) としては、非イオン性分子鎖 (c1) で隔てられた 2~80 個、好ましくは 3~60 個のカチオン性基 (c2) を分子内に有するカチオン性ポリマーが使用できる。(b4) としては、スルホン基を有するジカルボン酸 (e1) と、ジオール (b0) 又はポリエーテル (b1) とを必須構成単位とし、かつ分子内に 2~80 個、好ましくは 3~60 個のスルホン基を有するアニオン性ポリマーが使用できる。

【0023】該親水性ポリマー (b) の体積固有抵抗値 (後述の方法で、23℃、50%RH の雰囲気下で測定

される値)は、 $10^5 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 、好ましくは $10^6 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ である。体積固有抵抗値が $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ を超えると帯電防止性が低下する。

【0024】(b)のうち、まず、ポリエーテル(b1)について説明する。(b1)のうち、ポリエーテルジオール(b1-1)は、ジオール(b0)にアルキレンオキシドを付加反応させることにより得られる構造のものであり、一般式： $\text{H}-(\text{OA}^1)_m-\text{O}-\text{E}^1-\text{O}-(\text{A}^1\text{O})_{m'}-\text{H}$ で示されるものが挙げられる。式中、 E^1 はジオール(b0)から水酸基を除いた残基、 A^1 は炭素数2～4のアルキレン基、 m 及び m' はジオール(b0)の水酸基1個当たりのアルキレンオキシド付加数を表す。 m 個の (OA^1) と m' 個の (A^1O) とは、同一でも異なってもよく、また、これらが2種以上のオキシアルキレン基で構成される場合の結合形式はブロック若しくはランダム又はこれらの組合せのいずれでもよい。 m 及び m' は、通常1～300、好ましくは2～250、特に好ましくは10～100の整数である。また、 m と m' とは、同一でも異なってもよい。

【0025】ジオール(b0)としては、二価アルコール(例えば炭素数2～12の脂肪族、脂環式若しくは芳香族二価アルコール)、炭素数6～18の二価フェノール及び三級アミノ基含有ジオールが挙げられる。脂肪族二価アルコールとしては、例えば、アルキレングリコール(エチレングリコール、プロピレングリコール)、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1,12-ドデカンジオールが挙げられる。脂環式二価アルコールとしては、例えば、シクロヘキサジメタノールが挙げられ、芳香族二価アルコールとしては、例えば、キシリレンジオール等が挙げられる。二価フェノールとしては、例えば、単環二価フェノール(ヒドロキノン、カテコール、レゾルシン、ウルシオール等)、ビスフェノール(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、4,4'-ジヒドロキシジフェニル-2,2-ブタン、ジヒドロキシビスフェニル等)及び縮合多環二価フェノール(ジヒドロキシナフタレン、ピナフトール等)が挙げられる。

【0026】三級アミノ基含有ジオールとしては、例えば、炭素数1～12の脂肪族又は脂環式一級モノアミン(メチルアミン、エチルアミン、シクロプロピルアミン、1-プロピルアミン、2-プロピルアミン、アミルアミン、イソアミルアミン、ヘキシルアミン、1,3-ジメチルブチルアミン、3,3-ジメチルブチルアミン、2-アミノヘプタン、3-アミノヘプタン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン等)のビスヒドロキシアルキル化物及び炭素数6～12の芳香族一級モノアミ

ン(アニリン、ベンジルアミン等)のビスヒドロキシアルキル化物が挙げられる。これらのうち好ましいのは、脂肪族二価アルコール及びビスフェノール、特に好ましくはエチレングリコール及びビスフェノールAである。

【0027】ポリエーテルジオール(b1-1)は、ジオール(b0)にアルキレンオキシドを付加反応させることにより製造することができる。アルキレンオキシドとしては、炭素数2～4のアルキレンオキシド

(エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-エチレンオキシド、1,4-エチレンオキシド、2,3-エチレンオキシド及びこれらの2種以上の併用系が用いられるが、必要により他のアルキレンオキシド又は置換アルキレンオキシド(以下、これらも含めてアルキレンオキシドと総称する。))、例えば炭素数5～12の α -オレフィン、スチレンオキシド、エビハロヒドリン(エピクロロヒドリン等)を少しの割合(例えば、全アルキレンオキシドの重量に基づいて30%以下)で併用することもできる。2種以上のアルキレンオキシドを併用するときの結合形式はランダム及び/又はブロックのいずれでもよい。アルキレンオキシドとして好ましいものは、エチレンオキシド単独及びエチレンオキシドと他のアルキレンオキシドとの併用(ブロック及び/又はランダム付加)である。アルキレンオキシドの付加数は、(b0)の水酸基1個当たり、通常1～300、好ましくは2～250、特に好ましくは10～100の整数である。

【0028】アルキレンオキシドの付加は、公知方法、例えばアルカリ触媒の存在下、100～200℃の温度で行なうことができる。(b1-1)中の炭素数2～4のオキシアルキレン単位の含量は、通常5～99.8%、好ましくは8～99.6%、特に好ましくは10～98%である。ポリオキシアルキレン鎖中のオキシエチレン単位の含量は、通常5～100%、好ましくは10～100%、さらに好ましくは50～100%、特に好ましくは60～100%である。

【0029】ポリエーテルジアミン(b1-2)は、一般式： $\text{H}_2\text{N}-\text{A}^2-(\text{OA}^1)_m-\text{O}-\text{E}^1-\text{O}-(\text{A}^1\text{O})_{m'}-\text{A}^2-\text{NH}_2$ (式中の記号 E^1 , A^1 , m 及び m' は前記と同様であり、 A^2 は炭素数2～4のアルキレン基である。 A^1 と A^2 とは同じでも異なってもよい。)で示されるものが使用できる。(b1-2)は、(b1-1)の水酸基を公知の方法によりアミノ基に変えることにより得ることができ、例えば、(b1-1)の水酸基をシアノアルキル化して得られる末端を還元してアミノ基としたものが使用できる。例えば(b1-1)とアクリロニトリルとを反応させ、得られるシアノエチル化物を水素添加することにより製造することができる。

【0030】変性物(b1-3)としては、例えば、(b1-1)又は(b1-2)のアミノカルボン酸変性

10

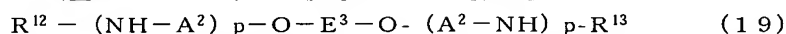
20

30

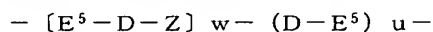
40

50

物(末端アミノ基)、同イソシアネート変性物(末端イソシアネート基)及び同エポキシ変性物(末端エポキシ基)が挙げられる。アミノカルボン酸変性物は、(b1-1)又は(b1-2)と、アミノカルボン酸又はラクタムとを反応させることにより得ることができる。イソシアネート変性物は、(b1-1)又は(b1-2)と、後述のような有機ジイソシアネートとを反応させるか、(b1-2)とホスゲンとを反応させることにより得ることができる。エポキシ変性物は、(b1-1)又は(b1-2)と、ジエポキシド(ジグリシジルエーテル、ジグリシジルエステル、脂環式ジエポキシドなどのエポキシ樹脂:エポキシ当量85~600)とを反応さ



式(19)中、E³はポリエーテル基含有親水性ポリマー残基、R¹²及びR¹³は水素原子、式-CO-NH-E²-NHCOO-R¹⁴-NH₂、式-CO-NH-E²-NCO、式-G又は式-CH₂CH(OH)CH₂-O-E⁴-O-Gで示される基、pは0又は1、A²は炭素数2~4のアルキレン基又は式-(R¹⁵-CO)_rで示される基、R¹⁵は炭素数1~11の2価の炭化水素基(以下、飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基のいずれをも含む)、rは1~10の整数、R¹⁴は炭素数2~12の2



式(20)中、E⁵はポリエーテル(b1)の残基、Dは酸素原子及び/又はイミノ基、Zはポリエステルアミド、ポリアミドイミド、ポリエステル、ポリアミド及びポリウレタンからなる群から選ばれるポリマーのセグメントであり、好ましくは下記一般式(21)~(27)で示される基、uは0又は1である。wは、親水性ポリ

せるか、(b1-1)とエピハロヒドリン(エピクロロヒドリン等)とを反応させることにより得ることができる。

【0031】ポリエーテル(b1)のMnは、通常150~20,000であり、耐熱性及び(a)との反応性の観点から、好ましくは300~20,000、さらに好ましくは1,000~15,000、特に好ましくは1,200~8,000である。

【0032】次に、ポリエーテル含有親水性ポリマー(b2)について説明する。(b2)には、下記一般式(19)で示されるものが含まれる。

【化9】

価の炭化水素基、E²は有機ジイソシアネートの残基、Gはグリシジル基、E⁴はジグリシジルエーテル(G-O-E⁴-O-G)からグリシジロキシ基を除いた残基を表す。R¹²、R¹³として好ましいのは、水素原子及び式-CO-NH-E²-NCOで示される基、特に好ましくは水素原子である。

【0033】式(19)中のE³としては、下記一般式(20)で示されるものが挙げられる。

【化10】

(20)

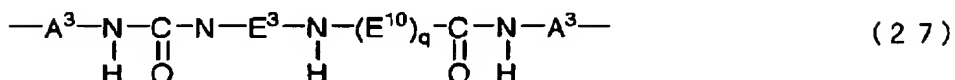
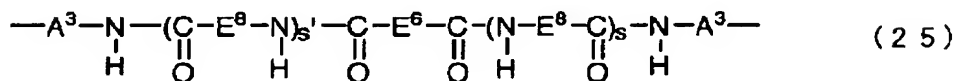
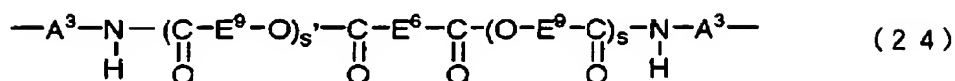
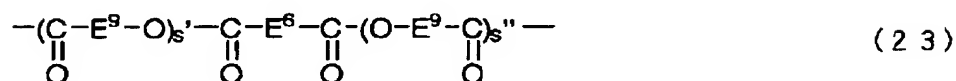
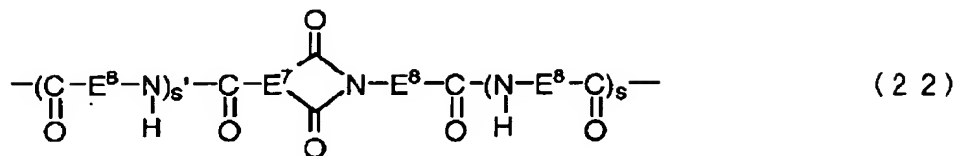
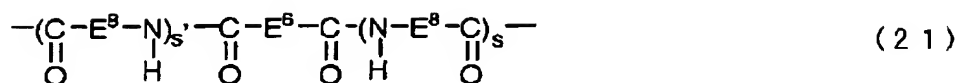
マーの構成単位(E⁵-D-Z)の繰り返し数を表し、通常2~50、好ましくは3~30の整数である。wをこの範囲にすることが帯電防止性及びブロックポリマー(A)からなる樹脂組成物の成形性の点から好ましい。

【0034】

【化11】

19

20



【0035】式中、E⁶は炭素数4～20のジカルボン酸からカルボキシル基を除いた残基、E⁷は三価若しくは四価の芳香族カルボン酸から3個のカルボキシル基を除いた残基、E⁸は炭素数4～12のジカルボン酸と炭素数2～12のジアミン(Q1-3)とのモノアミド及び炭素数6～12のアミノカルボン酸からなる群から選ばれるポリアミド形成成分から末端のアミノ基とカルボキシル基とを除いた残基、E⁹は炭素数4～12のジカルボン酸と前述したジオール(b0)とのエステル及び炭素数6～12のオキシカルボン酸からなる群から選ばれるポリエステル形成成分から末端の水酸基とカルボキシル基を除いた残基、s、s'、s''は0又は1～50の整数、(s+s')は少なくとも1、A³は炭素数2～4のアルキレン基又は式—R¹⁶—CO—で示される基、R¹⁶は炭素数1～11の2価の炭化水素基、qは0又は1～10の整数、E¹⁰は式—CO—D—E¹¹—D—CO—NH—E²—NH—で示される基、E²は有機ジ

ソシアネートの残基、Dは酸素原子及び／又はイミノ基、E¹¹は鎖伸張剤の残基である。

【0036】ポリエーテルエステルアミド(b2-1)は、末端にカルボキシル基を有するポリアミド(Q1)とポリエーテルジオール(b1-1)とから構成される。また、(b2-1)は、一般式(20)で示されるE³中のZが一般式(21)で示されるポリアミドセグメントであるものである。(Q1)としては、ラクタム(Q1-1)の開環重合体；アミノカルボン酸(Q1-2)の重縮合体；ジカルボン酸(Q1-4)とジアミン(Q1-3)とのアミド(Q1-5)；及びこれらの混合物が用いられる。(Q1-4)は、重合時の分子量調整剤としても使用できる。

【0037】ラクタム(Q1-1)としては、炭素数6～12のラクタム、例えば、カプロラクタム、エナントラクタム、ラウロラクタム、ウンデカノラクタム等が挙げられる。アミノカルボン酸(Q1-2)としては、炭

素数 6~12 のアミノカルボン酸、例えば、 ω -アミノカプロン酸、 ω -アミノエナント酸、 ω -アミノカプリル酸、 ω -アミノペラルゴン酸、 ω -アミノカプリン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等が挙げられる。ジアミン (Q1-3) としては、炭素数 2~20 の脂肪族ジアミン (エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1, 12-ドデカレンジアミン等)、炭素数 6~15 の脂環式ジアミン (1, 4-シクロヘキシレンジアミン、イソホロレンジアミン、4, 4'-ジアミノシクロヘキシルメタン等)、炭素数 8~15 の芳香脂肪族ジアミン (キシリレンジアミン等)、炭素数 6~15 の芳香族ジアミン [p-フェニレンジアミン、2, 4-又は 2, 6-トルレンジアミン、2, 2-ビス (4, 4'-ジアミノフェニル) プロパン等] が挙げられる。ジカルボン酸 (Q1-4) としては、炭素数 4~20 のジカルボン酸、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジ酸、ドデカンジ酸等の脂肪族ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレン-2, 6-又は 2, 7-ジカルボン酸、ジフェニル-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、3-スルホイソフタル酸のスルホン酸アルカリ金属塩 (ナトリウム塩、カリウム塩など) 等の芳香族ジカルボン酸；1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、ジシクロヘキシル-4, 4'-ジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸が挙げられる。また、これらのエステル形成性誘導体 (低級アルキル (炭素数 1~6) エステル、無水物など) を用いることもできる。

【0038】(Q1) として好ましいものは、カプロラクタムの開環重合体、12-アミノドデカン酸の重縮合体及びアジピン酸とヘキサメチレンジアミンとのアミドであり、特に好ましいものはカプロラクタムの開環重合体である。(Q1) は、例えば、炭素数 4~20 のジカルボン酸 (Q1-4) を分子量調整剤として使用し、これの存在下に上記アミド形成性モノマーを常法により開環重合あるいは重縮合させることによって得られる。分子量調整剤として (Q1-4) のうち好ましいものは、脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸及び 3-スルホイソフタル酸のスルホン酸アルカリ金属塩であり、特に好ましいものはアジピン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸および 3-スルホイソフタル酸のスルホン酸ナトリウム塩である。(Q1) の Mn は、耐熱性の点から 200 以上、特に 500 以上が好ましく、反応性の点から 5, 000 以下、特に 3, 000 以下が好ましい。(b2-1) として、具体的には、例えば特開平 6-287547 号公報及び特公平 5-413 号に記載のものが挙げられる。

【0039】ポリエーテルアミドイミド (b2-2) は、少なくとも 1 個のイミド環を有するポリアミドイミ

ド (Q2) と、ポリエーテルジオール (b1-1) とから構成される。また、(b2-2) は、一般式 (20) で示される E³ 中の Z が一般式 (22) で示されるポリアミドイミドセグメントであるものである。(Q2) としては、ラクタム (Q1-1) と少なくとも 1 個のイミド環を形成しうる三価若しくは四価の芳香族ポリカルボン酸 (Q2-1) とからなる重合体；アミノカルボン酸 (Q1-2) と (Q2-1) とからなる重合体；ジアミン (Q1-3) とジカルボン酸 (Q1-4) とのアミド (Q1-5) と (Q2-1) とからなる重合体；及びこれらの混合物が用いられる。(Q1-4) は、重合時の分子量調整剤としても使用できる。

【0040】(Q2) 成分としては、アミノ基と反応して少なくとも 1 つのイミド環を形成しうる三価若しくは四価の芳香族カルボン酸又はこれらのカルボン酸の無水物が用いられる。このような芳香族カルボン酸には、炭素数が 9~20 の単環又は多環カルボン酸が含まれる。三価のカルボン酸としては、例えば 1, 2, 4-トリメリット酸、1, 2, 5-ナフタレントリカルボン酸、2, 6, 7-ナフタレントリカルボン酸、3, 3', 4-ジフェニルトリカルボン酸、ベンゾフェノン-3, 3', 4-トリカルボン酸、ジフェニルスルホン-3, 3', 4-トリカルボン酸、ジフェニルエーテル-3, 3', 4-トリカルボン酸などが挙げられる。また、四価のカルボン酸としては、例えばピロメリット酸、ジフェニル-2, 2', 3, 3'-テトラカルボン酸、ベンゾフェノン-2, 2', 3, 3'-テトラカルボン酸、ジフェニルスルホン-2, 2', 3, 3'-テトラカルボン酸、ジフェニルエーテル-2, 2', 3, 3'-テトラカルボン酸などが挙げられる。(b2-2) の具体例としては、例えば特公平 7-119342 号公報に記載のラクタム (Q1-1) (例えば、カプロラクタム)、芳香族ポリカルボン酸 (Q2) 及びポリエーテルジオール (b1-1) から誘導されるポリエーテルアミドイミドが挙げられる。

【0041】ポリエーテルエステル (b2-3) は、ポリエステル (Q3) と、ポリエーテルジオール (b1-1) とから構成される。また、(b2-3) は、一般式 (20) で示される E³ 中の Z が一般式 (23) 又は (24) で示されるポリエステルセグメントであるものである。(Q3) としては、ジカルボン酸 (Q1-4) と (b0) とのポリエステル (Q3-1)；炭素数 6~12 のラクトン若しくはオキシカルボン酸のポリエステル (Q3-2)；及びこれらの混合物が用いられる。

(Q1-4) は、重合時の分子量調整剤としても使用できる。ラクトンとしては、炭素数 6~12 のラクトン、例えば、カプロラクトン、エナントラクトン、ラウロラクトン、ウンデカノラクトン等が挙げられる。オキシカルボン酸としては、炭素数 6~12 のオキシカルボン酸、例えば、 ω -オキシカプロン酸、 ω -オキシエナン

ト酸、 ω -オキシカプリル酸、 ω -オキシペラルゴン酸、 ω -オキシカプリン酸、11-オキシウンデカン酸、12-オキシドデカン酸等が挙げられる。(b2-3)は、(b1-1)又は(b1-2)と、(Q1-4)若しくはこのエステル形成性誘導体〔低級アルキル(炭素数1~6)エステル、無水物など〕及び必要により(b0)又は(Q3-2)とを反応(重縮合、エステル交換又は開環)させることにより製造することができる。(b2-3)の具体例としては、例えば特公昭58-19696号、特公昭46-11480号、特開昭56-92919号、特開昭49-33948号、特公昭38-11298号各公報に記載のポリエーテルエステルが挙げられる。

【0042】ポリエーテルアミド(b2-4)は、ポリアミド(Q1)とポリエーテルジアミン(b1-2)とから構成される。また、(b2-4)は、一般式(20)で示されるE³中のZが一般式(25)で示されるポリアミドセグメントであるものである。

【0043】ポリエーテルウレタン(b2-5)は、有機ジイソシアネート(OCN-E²-NCO)と、(b1-1)又は(b1-2)及び必要により鎖伸長剤(H-D-E¹¹-D-H)とから構成される。なお、E²、E¹¹及びDは、一般式(26)及び(27)中のE¹⁰中のE²、E¹¹及びDと同じものである。(b2-5)は、一般式(20)で示されるE³中のZが一般式(26)又は(27)で示されるポリウレタン(若しくはポリウレタンウレア)セグメントであるものである。

【0044】Zが一般式(26)で示されるポリウレタンセグメントを構成するポリエーテル基含有親水性ポリマー(b)としては、有機ジイソシアネート(OCN-E²-NCO)と、ポリエーテルジオール(b1-1)及び必要により鎖伸長剤を用いたポリエーテルウレタン、例えば特公昭47-35300号、特開昭62-236854号、特公平3-296565号各公報に記載のものが挙げられる。Zが一般式(27)で示されるポリウレタンウレアセグメントを構成するポリエーテル基含有親水性ポリマー(b)としては、有機ジイソシアネート(OCN-E²-NCO)とポリエーテルジオール(b1-2)及び必要により鎖伸長剤を用いたものが挙げられる。

【0045】有機ジイソシアネート(OCN-E²-NCO)としては、炭素数(NCO基中の炭素を除く、以下同様)6~20の芳香族ジイソシアネート、炭素数2~18の脂肪族ジイソシアネート、炭素数4~15の脂環式ジイソシアネート、炭素数8~15の芳香脂肪族ジイソシアネート、これらのジイソシアネートの変性体及びこれらの2種以上の混合物が使用できる。上記芳香族ジイソシアネートの具体例としては、1,3-又は1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-又は2,6-トリレンジイソシアネート(TDI)、粗製TDI、

2,4'-又は4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、4,4'-ジイソシアナトビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジイソシアナトビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン、1,5-ナフチレンジイソシアネートなどが挙げられる。上記脂肪族ジイソシアネートの具体例としては、エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ドデカメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエート、ビス(2-イソシアナトエチル)フマレート、ビス(2-イソシアナトエチル)カーボネート、2-イソシアナトエチル-2,6-ジイソシアナトヘキサノエートなどが挙げられる。

【0046】上記脂環式ジイソシアネートの具体例としては、イソホロレンジイソシアネート(IPDI)、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート(水添MDI)、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート(水添TDI)、ビス(2-イソシアナトエチル)-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボキシレート、2,5-又は2,6-ノルボルナジイソシアネートなどが挙げられる。上記芳香脂肪族ジイソシアネートの具体例としては、m-又はp-キシリレンジイソシアネート(XDI)、 α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TMIXDI)などが挙げられる。また、上記ジイソシアネートの変性体としては、ウレタン変性体、ウレア変性体、カルボジイミド変性体及びウレトジオン変性体などが挙げられる。これらのうち、好ましいのはTDI、MDI及びHDI、特に好ましいのはHDIである。

【0047】ポリウレタン化反応を促進するために、必要により通常用いられる触媒を使用してもよい。このような触媒としては、金属触媒、アミン触媒及びこれらの2種以上の併用が挙げられる。金属触媒として、例えば錫触媒(トリメチルチンラウレート、トリメチルチンヒドロキサイド、ジメチルチンジラウレート、ジブチルチンジアセテート、ジブチルチンジラウレート、スタナスオクトエート、ジブチルチンマレエートなど)；鉛触媒(オレイン酸鉛、2-エチルヘキサン酸鉛、ナフテン酸鉛、オクテン酸鉛など)；その他の金属触媒(ナフテン酸コバルトなどのナフテン酸金属塩、フェニル水銀プロピオン酸塩など)が挙げられる。アミン触媒として、例えばトリエチレンジアミン、テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチルヘキシレンジアミン、ジアザビシクロアルケン{1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7(DBU、サンアプロ社製の登録商標)など}、ジアルキルアミノアルキルアミン(ジメチルアミノエチルアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジェ

チルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノエチルアミン、ジメチルアミノオクチルアミン、ジプロピルアミノプロピルアミンなど）及び複素環式アミノアルキルアミン〔2-（1-アジリジニル）エチルアミン、4-（1-ピペリジニル）-2-ヘキシルアミンなど〕の炭酸塩及び有機酸塩（ギ酸塩など）等が挙げられ、このほかN-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、トリエチルアミン、ジエチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミンが挙げられる。

【0048】これらの触媒の使用量は、反応させる反応物の合計重量〔有機ジイソシアネート（ $\text{OCN}-\text{E}^2-\text{NCO}$ ）と、（b1-1）、（b1-2）又は必要により使用する鎖伸長剤（ $\text{H}-\text{D}-\text{E}^{11}-\text{D}-\text{H}$ ）との合計重量〕に基づいて、通常0.0001～3%、好ましくは0.001～2%である。ポリエーテル基含有親水性ポリマー（b2）のMnは、耐熱性の点から、800以上、特に1,000以上が好ましく、（a4）～（a6）との反応性の点から、50,000以下、特に30,000以下が好ましい。また（b2）中のポリエーテル（b1）セグメントの含量は、成形性の点から、

（b2）の重量に基づいて30～80%、特に40～70%が好ましい。（b2）中のオキシエチレン基の含量は、帯電防止性及び成形性の点から、（b2）の重量に基づいて30～80%、特に40～70%が好ましい。

（b2）のうち、帯電防止性及び耐熱性の観点から、Zが前記一般式（21）で示されるポリエステルアミドセグメントであるポリエーテルエステルアミド（b2-1）が好ましく、特に前記一般式（19）中の R^{12} 及び R^{13} が水素原子及び／又は式 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{E}^2-\text{NCO}$ で示される基であるものが好ましい。

【0049】次に、カチオン性ポリマー（b3）について説明する。（b3）は、分子内に非イオン性分子鎖（c1）で隔てられた2～80個、好ましくは3～60個のカチオン性基（c2）を有する親水性ポリマーである。（c2）としては、4級アンモニウム塩又はホスホニウム塩を有する基が挙げられる。カチオン性基（c2）の対アニオンとしては、超強酸アニオン及びその他のアニオンが挙げられる。超強酸アニオンとしては、Aプロトン酸（d1）とルイス酸（d2）との組み合わせから誘導される超強酸（四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸など）のアニオン、Bトリフルオロメタンスルホン酸などの超強酸のアニオンが挙げられる。その他のアニオンとして、例えばハロゲンイオン（ F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等）、 OH^- 、 PO_4^- 、 $\text{CH}_3\text{OSO}_4^-$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_4^-$ 、 ClO_4^- 等が挙げられる。

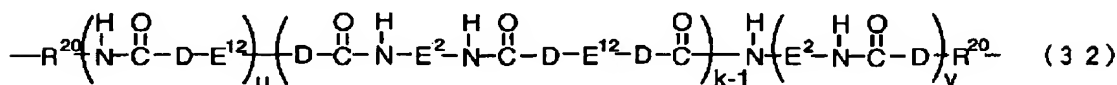
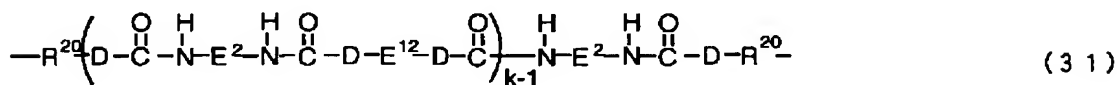
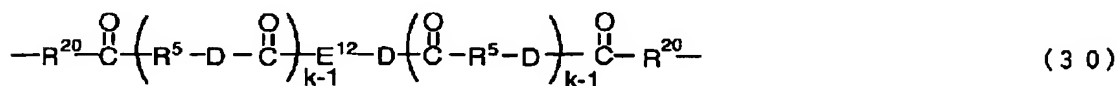
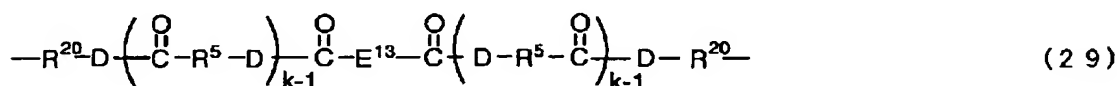
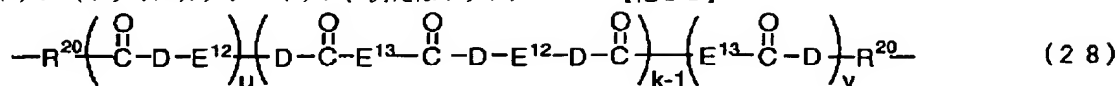
【0050】超強酸を誘導する上記プロトン酸（d1）の具体例としては、フッ化水素、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素などが挙げられる。また、ルイス酸（d2）の具体例としては、三フッ化ホウ素、五フッ化リン、五フッ化アンチモン、五フッ化ヒ素、五フッ化タリウムな

どが挙げられる。プロトン酸（d1）とルイス酸（d2）との組み合わせは任意であるが、これらの組み合わせから誘導される超強酸アニオンの好ましい例としては、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 TlF_6^- 、 BF_3Cl^- 、 PF_5Cl^- 、 SbF_5Cl^- 、 AsF_5Cl^- 、 TlF_5Cl^- 、 BF_3Br^- 、 PF_5Br^- 、 SbF_5Br^- 、 AsF_5Br^- 、 TlF_5Br^- 、 BF_3I^- 、 PF_5I^- 、 SbF_5I^- 、 AsF_5I^- 及び TlF_5I^- などが挙げられ、これらの2種以上の組み合わせでもよい。対アニオンのうち、超強酸アニオン、特にHammettの酸度関数（ $-\text{H}_0$ ）が12～20の超強酸のアニオンが、耐熱性の点から好ましい。さらに好ましいのは、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 BF_3Cl^- 及び PF_5Cl^- 、特に好ましいのは BF_4^- 及び PF_6^- である。

【0051】（c1）としては、二価の炭化水素基、又はエーテル結合、チオエーテル結合、カルボニル結合、エステル結合、イミノ結合、アミド結合、イミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、カーボネート結合及び／若しくはシロキサン結合を有する炭化水素基並びに窒素原子若しくは酸素原子を含む複素環構造を有する炭化水素基からなる群から選ばれる少なくとも1種の二価の炭化水素基などの二価の有機基；及びこれらの2種以上の併用が挙げられる。二価の炭化水素基としては、炭素数1～18（好ましくは2～8）の直鎖又は分岐の脂肪族炭化水素基（アルキレン基、アルケニレン基等）、例えばエチレン、プロピレン、テトラメチレン、ヘキサメチレン、デカメチレン、ドデカメチレン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンなど；炭素数6～20の芳香族炭化水素基、例えば1,3-又は1,4-フェニレン、2,4-又は2,6-トリレン、4,4'-又は2,4'-メチレンビスフェニレン、m-又はp-キシリレン、 α 、 α 、 α' 、 α' -テトラメチルキシリレン、ナフチレンなど；炭素数4～15の脂環式炭化水素基、例えばシクロヘキシレン、メチルシクロヘキシレン、4,4'-メチレンビスシクロヘキシレン、2,5-又は2,6-ノルボルニレンなどが挙げられる。

【0052】エーテル結合、チオエーテル結合、カルボニル結合、エステル結合、イミノ結合、アミド結合、イミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、カーボネート結合及び／若しくはシロキサン結合を有する二価の炭化水素基としては、（ポリ）オキシアルキレン基、例えば前記ポリエーテルジオール（b1-1）の残基〔例えば、 $-(\text{OA}^1)_m-\text{O}-\text{E}^1-\text{O}-(\text{A}^1\text{O})_{m'}-$ （式中、 E^1 、 A^1 、m及びm'は前記と同様）〕及び一般式 $-\text{A}^1-\text{O}-\text{E}^1-$ で示されるモノエーテルジオールの残基（式中、 E^1 、 A^1 は前記と同様）；上記に相当する（酸素原子がイオウ原子に置き換った）ポリチオエーテルの残基；ポリエステル及び／又はポリアミドの残基、例えば下記一般式（28）～（31）で示される基；ポリウレタン及び／又はポリウレアの残基、例えば下記一般式

(32) で示される基；ポリカーボネート（前記ジオール（b0）とホスゲンとから誘導される）の残基；ポリシロキサン（ポリオルガノシロキサン、例えばポリジメ



【0054】一般式（28）～（32）中、Dは酸素原子又はイミノ基、R⁵は炭素数1～11の炭化水素基、R²⁰はカチオン性基と結合する二価の有機基、E¹²はジオール（b0）の残基（Dが酸素原子の場合）又はジアミン（Q1-3）の残基（Dがイミノ基の場合）、E¹³はジカルボン酸（Q1-4）の残基、E²は有機ジイソシアネートの残基、u及びvは0又は1、kは1～20の整数である。R⁵には、ラクタムの残基（Dがイミノ基の場合）及びラク톤の残基（Dが酸素原子の場合）が含まれ、ラクタムとしては前記（Q1-1）のもの、ラクトンとしては前記ラクタムに相当するラクトン（カプロラクトンなど）が挙げられる。R²⁰としては、炭素数2～12の二価の炭化水素基、例えばアルキレン基及び前記（ポリ）オキシアルキレン基 $[-A^1-O-E^1-]$ 、 $-(O A^1)_m-O-E^1-O-(A^1 O)_m'-$ が挙げられる。E¹²のうちジオールの残基としては、前述の（b0）、（b1-1）又はこれらの2種以上の混合物からヒドロキシル基を除いた残基が挙げられる。

【0055】E¹²のうちジアミンの残基としては、前述の（Q1-3）、前記ポリエーテルジアミン（b1-2）又はこれらの2種以上の混合物からアミノ基を除いた残基が挙げられる。E¹³としては、ジカルボン酸（Q1-4）からカルボキシル基を除いた残基が挙げられる。E²は有機ジイソシアネート（例えば、前述のような芳香族、脂肪族、脂環式若しくは芳香脂肪族ジイソシアネート、これらの変性体、及びこれらの2種以上の混合物など）からイソシアネート基を除いた残基が挙げら

れる。非イオン性分子鎖（c1）の残基などが挙げられる。

【0053】

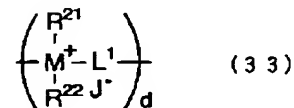
【化12】

れる。非イオン性分子鎖（c1）のMnは、通常28～10,000、好ましくは300～5,000である。これらの非イオン性分子鎖（c1）のうち好ましいのは、二価の炭化水素基及びエーテル結合を有する二価の炭化水素基、さらに好ましくは炭素数1～8のアルキレン基（ヘキサメチレン基など）、フェニレン基及び（ポリ）オキシアルキレン基、特に好ましくは（ポリ）オキシエチレン基、（ポリ）オキシプロピレン基である。

（b3）としては、例えば下記一般式（33）で示される繰り返し単位を有するものが挙げられる。

【0056】

【化13】

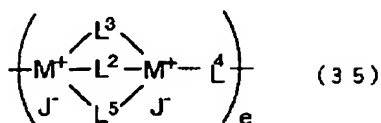
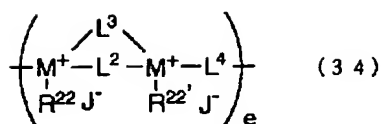


【0057】（33）式中、Mは窒素原子又はリン原子、J⁻は対アニオン、dは2～60の整数、L¹は非イオン性分子鎖（c1）、R²¹、R²²は一価の非イオン性有機基である。さらに、（b3）は、下記一般式（34）又は（35）のように、一般式（33）の隣接するR²¹及び／又はR²²がそれぞれ互いに結合して二価の非イオン性有機基（L³、L⁵）となりM⁺とともに環を形成していてもよい。

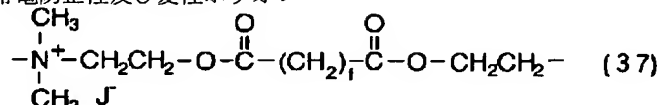
【0058】

【化14】

29



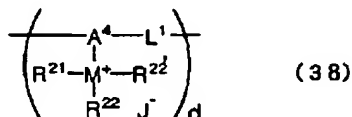
【0059】(34) 及び (35) 式中、M は窒素原子又はリン原子、L²、L³、L⁴ 及び L⁵ は二価の非イオン性分子鎖 (c 1)、R²²、R^{22'} は一価の非イオン性有機基、J⁻ は対アニオン、e は 1～30 の整数である。一般式 (33) における R²¹、R²² 及び一般式 (34) 又は (35) における R²²、R^{22'} としては、エーテル結合若しくはエステル結合を有していてもよい脂肪族、脂環式若しくは芳香族の一価炭化水素基 (炭素数 1～20) が挙げられる。R²¹、R²²、R^{22'} としては、例えば、アルキル基 (メチル基、エチル基、オクチル基、ドデシル基等)、アルケニル基 (アリル基、1-ブテニル基、オレイル基等)、(置換) アラルキル基 (ベンジル基、4-メチルベンジル基等)、脂環式炭化水素基 (シクロヘキシル基等)、アルコキシ (炭素数 1～12) アルキル (炭素数 1～20) 基 (メトキシエチル基等)、アシロキシ (炭素数 1～12) アルキル (炭素数 1～20) 基 (アセトキシ基等) などが挙げられる。d は、通常 2～60 の整数であり、帯電防止性及び変性ポリオレ



【0063】式 (36) 及び (37) 中、J⁻ は対アニオン、f は 2～12 の整数を表す。カチオン性ポリマー (b 3) の他の例としては、下記一般式 (38) で示される繰り返し単位を有するものが挙げられる。

【0064】

【化 17】



【0065】式 (38) 中、A⁴ は三価の炭化水素基、M、J⁻、R²¹、R²²、R^{22'} 及び d は前記と同じである。三価の炭化水素基 A⁴ としては、炭素数 2～20 の三価の脂肪族炭化水素基、例えば、-CH₂(CH₂)_gCH< で示される基 (g は 0 又は 1～18 の整数)、炭素数 6～12 の三価の芳香族炭化水素基、例えば結合位置が 1, 3, 5-, 1, 2, 4- 又は 1, 2, 3- であるベンゼン環が挙げられる。カチオン性基 (c 2) と

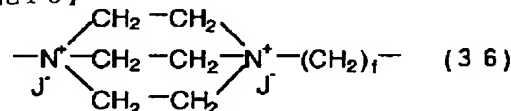
30

フィン (a 1) との反応性の点から、好ましくは 3～50、特に好ましくは 5～30 の整数である。また、e は、通常 1～30 の整数であり、帯電防止性及び変性ポリオレフィン (a 1) との反応性の点から、好ましくは 2～25、特に好ましくは 3～15 の整数である。L¹～L⁵ としては、前述のような非イオン性分子鎖 (c 1) が挙げられる。

【0060】カチオン性ポリマー (b 3) の好ましい例としては、一般式 (33) 又は (35) の繰り返し単位を有するものである。さらに好ましい例としては、一般式 (33) において、R²¹、R²² が炭素数 1～8 のアルキル基、L¹ がポリエステル残基 (特に好ましくは一般式 (29) 中、R²⁰ が炭素数 2～4 のアルキレン基、D が酸素原子、k が 1 であるポリエステル) であるもの及び一般式 (35) において、L²、L³ 及び L⁵ が炭素数 2～8 のアルキレン基、L⁴ が炭素数 2～20 のアルキレン基であるものである。これらの具体例としては、下記式 (36) 及び (37) で示される繰り返し単位を有するものが挙げられる。

【0061】

【化 15】



【0062】

【化 16】

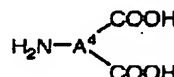
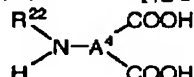
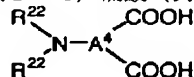
しては、四級アンモニウム塩又はホスホニウム塩を有する基が挙げられる。四級アンモニウム塩を有する基としては二価の四級アンモニウム塩含有複素環基が好ましい。二価の四級アンモニウム塩基含有複素環基としては、二価の三級アミノ基含有複素環基 [例えば二価のイミダゾール環基 (1, 4-イミダゾレン基、2-フェニル-1, 4-イミダゾレン基など)、二価のピペリジン環基 (2, 3-, 3, 4-又は 2, 6-ピペリジレン基)、二価の芳香複素環基 (2, 3-, 2, 4-, 2, 5-, 2, 6-, 3, 4-又は 3, 5-ピリジレン基、2, 5-ピリミジニレン基、3, 6-ピリダジニレン基、2, 5-ピラジニレン基など)] が四級化された構造の基が挙げられる。(b 3) の末端構造は、(a 1)～(a 3) との反応性の観点からカルボニル基、水酸基又はアミノ基であることが望ましい。(b 3) の Mn は、帯電防止性及び (a 1)～(a 3) との反応性の観点から、好ましくは 500～20,000、さらに好ましくは 1,000～15,000、特に好ましくは 1,

200~8,000である。

【0066】(b3)の製造方法は何ら限定されるものではないが、例えば以下の(1)~(5)の方法が例示できる。

(1) アミノ基(二級若しくは三級)含有ジオールと四級化剤(該アミノ基1当量あたり、それぞれ2当量若しくは1当量)を、必要により溶剤の存在下に、反応させ、得られる四級化ジオール又はこれとジオール(b0)及び/若しくはジアミン(Q1-3)との混合物と、ジカルボン酸(Q1-4)〔又はそのエステル形成性誘導体(酸無水物、低級アルキルエステル、酸ハライドなど)、以下同様〕とをポリエステル化反応又はポリエステルアミド化反応させる方法。三級アミノ基含有ジオールとしては、一級アミンのアルキレンオキサイド付加物〔好ましくはN-アルキル(炭素数1~8)ジアルカノールアミン、特に好ましくはN-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン又はN-メチルジイソプロパノールアミンなど〕、及び三級アミノ基含有複素環ジオール〔例えば2-フェニル-4,5-ビス(ヒドロキシメチル)イミダゾールなどのイミダゾール誘導体〕が挙げられる。

【0067】二級アミノ基含有ジオールとしては、ヒドロキシアルキル基の炭素数が2~4のジアルカノールアミン、例えばジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、ジ-n-プロパノールアミンなどが挙げられる。四級化剤としては、例えば、炭素数1~4のアルキルハライド(例えばブロモメタン、クロロメタン、ヨードメタン、プロモエタン、クロロエタンなど)、ジアルキル(アルキル基の炭素数1~4)硫酸(例えばジメチル



【0070】(式中の記号は前記と同じ)で示されるジカルボン酸が使用でき、例えば、5-(N-ジメチルアミノ)イソフタル酸、グルタミン酸、アスパラギン酸、5-アミノイソフタル酸、3-アミノフタル酸、イミノジ酢酸、イミノ安息香酸など；含窒素複素環ジカルボン酸、例えばイミダゾール-4,5-ジカルボン酸、ピペリジンジカルボン酸、ピリジンジカルボン酸；ジアミノ化合物〔前記ジアミン(Q1-3)、前記ジオール(b0)と前記ラクタム若しくはアミノカルボン酸との反応生成物など〕のN,N'-ビス(2-カルボキシアルキル)誘導体(アルキル基の炭素数1~12)、例えばN,N'-ビス(2-カルボキシエチル)-N,N'-エチレンジグリシンなどが挙げられる。

(4) 上述の三級アミノ基含有ジオール又は三級アミノ基含有ジカルボン酸を予め四級化せずに、ポリエステル(アミド)化反応若しくはポリウレタン(ウレア)化反応させて三級アミノ基含有ポリマーを形成させた後、必要により溶剤の存在下で、該三級アミノ基を四級

ル硫酸、ジエチル硫酸など)、炭酸ジアルキル(炭素数1~8)エステル(例えば炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジブチルなど)が挙げられる。溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールなどのアルコールが挙げられる。エステル形成性誘導体としては、アルキル基の炭素数1~6の低級アルキルエステル、酸無水物、酸ハライドなどが挙げられる。四級化反応の温度は通常50~100℃である。なお、カチオン性基(c2)の対イオンに超強酸アニオンを導入する方法としては、たとえば四級化ジオールを溶剤(例えば上述のもの)に溶解し、超強酸アニオンのアルカリ金属塩(例えばNaBF₄、NaPF₆など)を加えて塩交換を行うか、又は超強酸アニオンの酸(例えばHBF₄、HPF₆など)を加えて直接アニオン交換を行う方法が挙げられる。

【0068】(2) 上記四級化ジオール又はこれと他のジオール(b0)及び/若しくはジアミン(Q1-3)との混合物と、前述の有機ジイソシアネートの1種以上とを、一段法若しくは多段法によりポリウレタン(ウレア)化反応させる方法。

(3) アミノ基(一級、二級若しくは三級)含有ジカルボン酸を四級化剤(該アミノ基1当量あたり、それぞれ3当量、2当量若しくは1当量)で四級化した後、該四級化物、又はこれとジカルボン酸(Q1-4)との混合物と、(b0)及び/若しくは(Q1-3)とをポリエステル化反応若しくはポリエステルアミド化反応させる方法。アミノ基含有ジカルボン酸としては、一般式：

【0069】

【化18】

化剤で四級化する方法。

【0071】(5) 三級アミノ基を2個有する複素環式ジアミンと、ジハライドと、末端に官能基を導入するためのモノハライドとを、必要により溶媒の存在下、50~100℃で反応させ、四級化反応と重合反応とを同時に行う方法。三級アミノ基を2個有する複素環式ジアミンとしては、炭素数6~30の単環若しくは多環ジアミンが使用でき、例えばN,N'-ジアルキル(炭素数1~12)ピペラジン(N,N'-ジメチルピペラジン等)、トリエチレンジアミン及びそのC-アルキル(炭素数1~4)置換体、シクロアミジン〔米国特許第4,524,104号明細書に記載のもの、1,8-ジアザ-ビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7等〕が挙げられる。ジハライドとしては、炭素数2~15のアルキレンジハライドが使用でき、例えば1,2-ジプロモエタン、1-プロモ-2-クロロエタン、1,2-ジヨードエタン、1-プロモ-3-クロロプロパン、1,3-ジプロモプロパン、1,3-ジクロロプロパン、1,3-

ジヨードプロパン、1-ブロモ-4-クロロブタン、1, 4-ジブロモブタン、1, 4-ジクロロブタン、1, 4-ジヨードブタン、1-ブロモ-5-クロロペンタン、1, 5-ジブロモペンタン、1, 5-ジクロロペンタン、1, 5-ジヨードペンタン、1-ブロモ-6-クロロヘキサン、1, 6-ジブロモヘキサン、1, 6-ジクロロヘキサン、1, 6-ジヨードヘキサン、1, 7-ジブロモヘプタン、1, 7-ジクロロヘプタン、1, 7-ジヨードヘプタン、1, 8-ジブロモオクタン、1, 8-ジクロロオクタン、1, 8-ジヨードオクタン、1, 9-ジブロモノナン、1, 9-ジクロロノナン、1, 9-ジヨードノナン、1, 10-ジブロモデカン、1, 10-ジクロロデカン、1, 10-ジヨードデカン、1, 11-ジブロモウンデカン、1, 12-ジブロモドデカン等が挙げられる。

【0072】モノハライドとしては、官能基（水酸基、カルボキシル基、エポキシ基等）を有するモノハロゲン化合物が使用でき、例えば炭素数2～12のモノハロゲン化アルコール（2-クロロエタノール、3-クロロ-1-プロパノール、3-ブロモ-1-プロパノール、6-クロロ-1-ヘキサノール、6-ブロモ-1-ヘキサノール、4-クロロ-1-ブタノール、3-クロロ-2, 2-ジメチル-1-プロパノール等）；炭素数2～12のモノハロゲン化カルボン酸（モノクロロ酢酸、2-クロロプロパン酸等）、エピハロヒドリン（エピクロロヒドリン等）が挙げられる。また、前述の（a1）～（a3）と上記（4）の四級化する前のポリマーとを反応させて三級アミノ基を有するブロックポリマーを形成させた後に、該三級アミノ基を四級化及びアニオン交換する方法もある。上記（1）～（5）の方法のうち好ましいのは、（4）及び（5）の方法である。

【0073】次に、アニオン性ポリマー（b4）について説明する。（b4）は、スルホン基を有するジカルボン酸（e1）と、ジオール（b0）又はポリエーテル（b1）とを必須構成単位とし、かつ分子内に2～80個、好ましくは3～60個のスルホン基を有するアニオン性ポリマーである。（e1）としては、スルホン基を有する芳香族ジカルボン酸、スルホン基を有する脂肪族ジカルボン酸及びこれらのスルホン基のみが塩となったものが使用できる。

【0074】スルホン基を有する芳香族ジカルボン酸としては、例えば5-スルホイソフタル酸、2-スルホイソフタル酸、4-スルホイソフタル酸、4-スルホ-2, 6-ナフタレンジカルボン酸及びこれらのエステル形成性誘導体〔低級アルキル（炭素数1～4）エステル（メチルエステル、エチルエステルなど）、酸無水物等〕が挙げられる。スルホン基を有する脂肪族ジカルボン酸としては、例えばスルホコハク酸及びそのエステル形成性誘導体〔低級アルキル（炭素数1～4）エステル（メチルエステル、エチルエステルなど）、酸無水物

等〕が挙げられる。これらのスルホン基のみが塩となったものとしては、例えばリチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属の塩、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属の塩、アンモニウム塩、ヒドロキシアリール（炭素数2～4）基を有するモノ、ジ若しくはトリアミン（モノー、ジ若しくはトリエチルアミン、モノー、ジ若しくはトリエタノールアミン、ジエチルエタノールアミンなどの有機アミン塩）等のアミン塩、これらアミンの四級アンモニウム塩及びこれらの2種以上の併用が挙げられる。これらのうち好ましいものは、スルホン基を有する芳香族ジカルボン酸、さらに好ましいのは5-スルホイソフタル酸塩、特に好ましくは5-スルホイソフタル酸ナトリウム塩及び5-スルホイソフタル酸カリウム塩である。

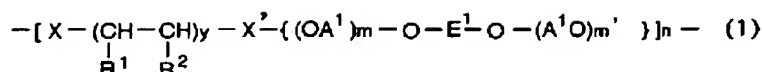
【0075】（b4）を構成する（b0）又は（b1）のうち好ましいものは、炭素数2～10のアルカンジオール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール（重合度2～20）、ビスフェノール（ビスフェノールA等）のエチレンオキサイド付加物（付加モル数2～60）及びこれらの2種以上の混合物である。（b4）の製法としては、通常のポリエステル製の製法がそのまま適用できる。ポリエステル化反応は、通常減圧下150～240℃の温度範囲で行われ、反応時間は0.5～20時間である。また、上記エステル化反応においては、必要により通常のエステル化反応に用いられる触媒を用いてもよい。エステル化触媒としては、例えば三酸化アンチモンなどのアンチモン系触媒；モノブチル錫オキサイド、ジブチル錫オキサイドなどの錫系触媒；テトラブチルチタネートなどのチタン系触媒；テトラブチルジルコネートなどのジルコニウム系触媒；酢酸亜鉛などの酢酸金属塩系触媒などが挙げられる。

【0076】（b4）のMnは、帯電防止性及び（a1）～（a3）との反応性の点から、好ましくは500～20,000、さらに好ましくは1,000～15,000、特に好ましくは1,200～8,000である。また、該（b4）は、帯電防止性の点及び（a1）～（a3）との反応性の観点から、スルホン基を分子中に通常2～80個、特に3～60個有するのが好ましい。本発明のブロックポリマー（A）のMnは、耐電防止性の観点から、2,000～60,000が好ましく、さらに好ましくは5,000～40,000、特に好ましくは8,000～30,000である。

【0077】本発明の第1の実施形態として、（a1）のブロックと（b1）のブロックとが繰り返し交互に結合した構造を有するブロックポリマー（A1）について説明する。（A1）には、下記一般式（1）で示される繰り返し単位を有するポリマーが含まれる。

【0078】

【化19】



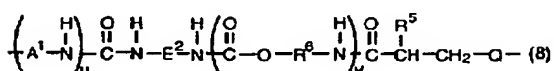
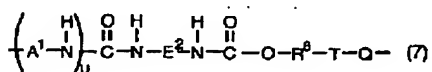
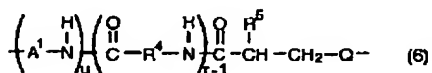
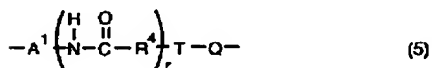
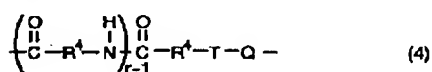
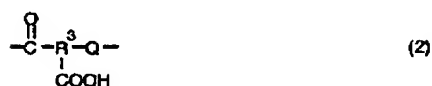
【0079】一般式(1)中、 n は2～50の整数、 R^1 及び R^2 の一方は水素原子であり他方は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基、 y は15～800の整数、 E^1 はジオール(b0)から水酸基を除いた残基、 A^1 は炭素数2～4のアルキレン基、 m 及び m' は1～300の整数を表し、 X 及び X' は下記一般式(2)～(8)で示される基から選ばれる基及び対応する(2')～

(8')で示される基から選ばれる基、すなわち、 X が一般式(2)で示される基のとき、 X' は一般式(2')で示される基であり、一般式(3)～(8)及び(3')～(8')についても同様の関係である。

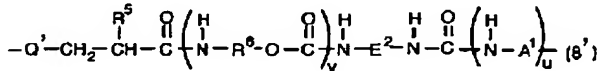
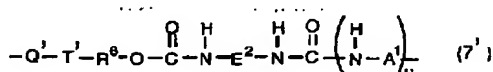
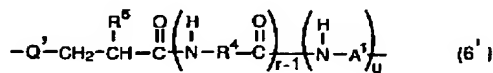
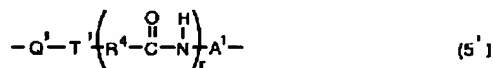
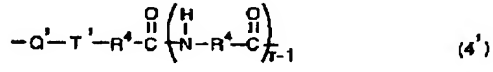
【0080】

【化20】

X



X'

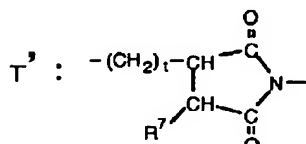
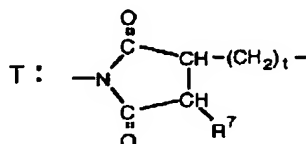
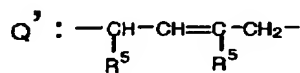
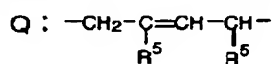


【0081】一般式(2)～(8)及び(2')～(8')中、 R^3 、 $R^{3'}$ は炭素数2～3の三価の炭化水素基、 R^4 は炭素数1～11の二価の炭化水素基、 R^5 は水素又は炭素数1～10のアルキル基、 R^6 は炭素数2～22の炭化水素基、 E^2 は有機ジイソシアネート残基

を表し、 r は1～10、 u 及び v は0又は1である。又、 Q 、 Q' 、 T 及び T' は次式で示される基である。

【0082】

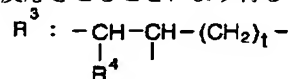
【化21】



【0083】ただし、 R^5 は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基、 R^7 は水素原子又はメチル基、 t は R^7 がメチル基のとき0、水素原子のとき1である。一般式(1)で示される繰り返し単位中の{ }内のポリエテルセグメント{(OA¹)_m-O-E¹-O-(A¹O)

m' }は、前記ポリエテル(b1)のポリエテル部分により構成され、式中の E^1 、 A^1 、 m 及び m' は前記と同様である。一般式(1)における E^1 は、脂肪族二価アルコール、二価フェノール又は三級アミノ基含有ジオールから水酸基を除いた残基であるのが好ましい。

【0084】一般式(1)において、Xが一般式(2)で示される基、X'が一般式(2')で示される基であるブロックポリマー(A1)は、前記のカルボニル基を有するポリオレフィン(a1-1)とポリエーテルジオール(b1-1)とを直接反応させることにより得るこ



【0086】(R⁴は水素原子又はメチル基、tはR⁴水素原子のとき1、R⁴がメチル基のとき0である。)で示される基であり、例えばポリオレフィンのカルボニル変性に、マレイン酸又はフマル酸を用いた場合は、R³は-CH₂-CH<であり、R^{3'}は>CH-CH₂-である。(A1)の製法は、特に限定されるものではないが、(a1-1)に、(b1-1)を加えて減圧下通常200~250℃で重合(重縮合)反応を行う方法により製造することができる。また、上記の重合反応には、通常、公知の触媒を使用することができる。触媒としては、三酸化アンチモンなどのアンチモン触媒；モノブチルスズオキサイドなどのスズ触媒；テトラブチルチタネートなどのチタン触媒；テトラブチルジルコネートなどのジルコニウム触媒；酢酸ジルコニル等のジルコニウム有機酸塩、酢酸亜鉛などの有機酸金属塩触媒；及びこれらの2種以上の併用が挙げられる。これらのうち好ましいものは、ジルコニウム触媒及び酢酸金属塩触媒であり、特に好ましいものは酢酸ジルコニルである。触媒の使用量は、(a1-1)と(b1-1)の合計重量に対して、通常0.001~5%である。

【0087】一般式(1)において、Xが一般式(3)で示される基、及びX'が一般式(3')で示される基のブロックポリマー(A1)は、(a1-1)と(b1-2)とを直接反応させることにより得ることができる。(a1-1)と(b1-2)との重合反応は、(a1-1)と(b1-1)との重合反応と同様の方法で行うことができる。

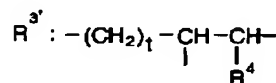
【0088】一般式(1)において、Xが一般式(4)で示される基、及びX'が一般式(4')で示される基であるブロックポリマー(A1)は、(a1-2)と(b1-1)とを直接反応させることにより得ることができる。(a1-2)と(b1-1)との重合反応は、(a1-1)と(b1-1)との重合反応と同様の方法で行うことができる。

【0089】一般式(1)において、Xが一般式(5)で示される基、及びX'が一般式(5')で示される基であるブロックポリマー(A1)は、(a1-2)と(b1-2)とを直接反応させることにより得ることができる。また、(b1-2)を前記ラクタム若しくはアミノカルボン酸で二次変性してから、これと(a1-1)と反応させて製造してもよい。これらの重合反応は、(a1-1)と(b1-1)との重合反応と同様の方法

とができる。一般式(2)及び(2')中のR³及びR^{3'}は、不飽和ジカルボン酸から形成される式

【0085】

【化22】



で行うことができる。

【0090】一般式(1)において、Xが一般式(6)で示される基、及びX'が一般式(6')で示される基であるブロックポリマー(A1)は、(a1-3)(r=1の場合)又は(a1-4)(r≥2の場合)と、(b1-1)(u=0の場合)又はポリエーテルジアミン(b1-2)(u=1の場合)とを反応させることにより得ることができる。(a1-3)又は(a1-4)と、(b1-1)又は(b1-2)との重合反応は、(a1-1)と(b1-1)との重合反応と同様の方法で行うことができる。

【0091】一般式(1)において、Xが一般式(7)で示される基、及びX'が一般式(7')で示される基であるブロックポリマー(A1)は、(a2-1)と、(b1-1)(u=0の場合)又は(b1-2)(u=1の場合)とを、有機ジイソシアネートを介して結合させたものであり、これらを同時に反応させるか、順次に反応させて得ることができる。順次反応させる方法として、例えば(a2-1)と有機ジイソシアネートとを反応させてイソシアネート変性ポリオレフィンを得た後、これと(b1-1)又は(b1-2)とを反応させることにより得ることができる。

【0092】一般式(1)において、Xが一般式(8)で示される基、及びX'が一般式(8')で示される基であるブロックポリマー(A1)は、(a1-3)(v=0の場合)又は(a2-2)(v=1の場合)と、(b1-1)又は(b1-2)とを、有機ジイソシアネートを介して結合させたものであり、これらを同時に反応させるか、順次反応させて得ることができる。順次反応させる方法として、例えば(a1-3)又は(a2-2)と、有機ジイソシアネートとを反応させてイソシアネート変性ポリオレフィンを得た後、これと(b1-1)又は(b1-2)と反応させることにより得ることができる。(a2-1)又は(a2-2)と有機ジイソシアネートとの反応、(b1-1)又は(b1-2)と有機ジイソシアネート反応、及びイソシアネート変性ポリオレフィンと(b1-1)又は(b1-2)との反応は、通常のウレタン化又はウレア化反応と同様の方法で行うことができる。イソシアネート変性ポリオレフィンを形成する際の、有機ジイソシアネートと(a2-1)又は(a2-2)との当量比(NCO/OH比)、及びイソシアネート変性ポリオレフィンと(b1-1)又は

(b1-2) との当量比 (NCO/OH 比) は、通常 1.8/1~3/1、好ましくは 2/1 である。有機ジイソシアネート及び反応を促進するための触媒は前述の (b2-5) に用いたものが使用できる。

【0093】一般式 (1) で示される繰り返し単位を有するブロックポリマー (A1) のうちで、好ましいのは X が一般式 (2), (4) で示されるもの、特に好ましいのは一般式 (4) で示されるものである。ブロックポリマー (A1) を構成するポリエーテル (b1) の量は、(a1) と (b1) との合計重量に基づいて、通常 20~90%、好ましくは 25~90%、特に好ましくは 30~70% である。(b1) の量がこの範囲であると帯電防止性の点でより好ましい。また、該 (A1) の Mn は、通常 2,000~60,000、好ましくは 5,000~40,000、特に好ましくは 8,000~30,000 である。Mn がこの範囲のものが特に帯電防止性能に優れる。

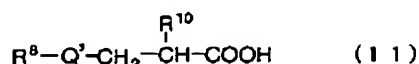
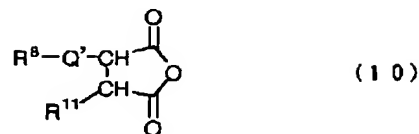
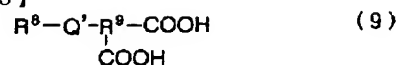
【0094】ブロックポリマー (A1) の構造において、ポリオレフィン (a) のブロックと、親水性ポリマー (b) のブロックとの繰り返し単位の平均繰り返し数 (Nn) は、通常 2~50、好ましくは 2.3~30、さらに好ましくは 2.7~20、特に好ましくは 3~10 である。Nn がこの範囲であると、帯電防止性の観点から好ましい。Nn は、(A) の Mn 及び ¹H-NMR 分析によって求めることができる。例えば、(a1-1) のブロックと (b1-1) のブロックとが繰り返し交互に結合した構造を有する (A) の場合について説明すると、¹H-NMR 分析において、4.0~4.1 ppm のエステル結合 {—C(C=O)—OCH₂—} のプロトンに帰属されるシグナル、及び 3.2~3.7 ppm のポリエチレングリコールのプロトンに帰属されるシグナルが観測できる。これらのプロトン積分値の比を求めて、この比と Mn とから Nn を求めることができる。他の (a) のブロックと (b) のブロックとからなる場合も、同様にして Nn を求めることができる。

【0095】(A1) の両末端は、(b1) 由来の水酸基、アミノ基、イソシアネート基及びエポキシ基、ポリオレフィン (a1) 由来のカルボニル基、アミノ基、水酸基、イソシアネート基、アルキル基、アルケニル基並びに有機ジイソシアネート由来のイソシアネート基から

【0096】次に、本発明における第 2 の実施形態として、ブロックポリマー (A2) について説明する。(A2) はポリオレフィン (a) のブロックと親水性ポリマー (b) のブロックとが (a) — (b) 型または (a) — (b) — (a) 型に結合されてなるブロックポリマーである。(A2) は、(b2) と、下記一般式 (9) ~ (11) のいずれかで示されるカルボニル基をポリマーの片末端に有するポリオレフィン (a4) との反応で得ることができる。

【0097】

【化 23】

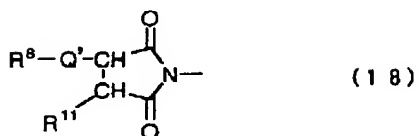
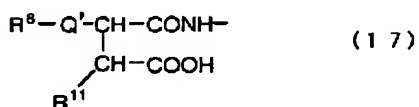
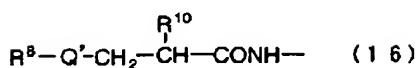
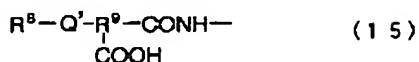
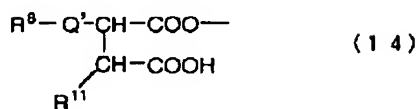
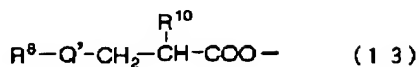
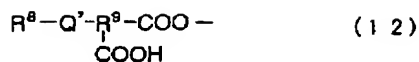


【0098】式中、R⁸ はポリオレフィン残基、Q' は式 —CH(R¹⁰)—CH=C(R¹⁰)—CH₂— で示される基、R⁹ は炭素数 2~3 の三価の炭化水素基、R¹⁰ は水素原子又は炭素数 1~10 のアルキル基、R¹¹ は水素原子又はメチル基である。(b2) としては、上記一般式 (19) で示されるものが好ましい。上記一般式 (19) 中、E³ は上記一般式 (20) で示される基であるのが好ましい。上記一般式 (20) 中、Z は上記一般式 (21) ~ (27) のいずれかで示されるセグメントであるのが好ましい。(A2) としては、(b2) の末端の一方又は両方が、下記の一般式 (12) ~ (14) で示される基 { (b2) の末端が水酸基又はエポキシ基の場合 } で置き換えられた構造のもの (エステル結合を介して結合) ; 一般式 (15) ~ (17) で示される基 { (b2) の末端がアミノ基又はイソシアネート基の場合 } で置き換えられた構造のもの (アミド結合を介して結合) ; 及び一般式 (18) で示される基 { (b2) の末端がアミノ基の場合 } で置き換えられた構造のもの (イミド結合を介して結合) が挙げられる。

【0099】

【化 24】

41



【0100】式中の各記号は式(9)～(11)と同じである。ポリオレフィン残基 R^8 は、式 $\text{R}^{17}-\{\text{CH}(\text{R}^{18})-\text{CH}(\text{R}^{19})\}_y-$ (式中、 R^{17} は水素原子又は $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$ で示される基、 R^{18} 及び R^{19} の一方は水素原子で他方は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基、 y は15～800の整数を表す。)で示される基であり、 R^{12} および R^{13} は水素及び/又は式 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{E}^2-\text{NCO}$ で示される基であり、 Z が一般式(21)で示されるポリエステルアミドセグメントであるのが好ましい。

【0101】ブロックポリマー(A2)の製法としては、(a4)～(a6)と(b2)とを反応させる方法、(b2)の製造の過程で、例えば(a4)の存在下に(b2)の前駆体(反応原料)を反応させてポリマー(b2)のブロックの形成と共にブロックポリマー(A2)を形成する方法などが挙げられる。(b2)がポリエーテルエステルアミド(b2-1)の場合は、具体的には下記製法が例示されるが、特に限定されるものではない。また、(b2)がポリエーテルエステルアミド(b2-1)以外のポリマーセグメントであるブロックポリマー(A2)についても同様の方法で製造することができる。

製法1：一般式(9)で表される(a4-1)とポリエーテルエステルアミド(b2-1)とを減圧下200～250℃で重合反応を行う方法。

42

製法2：(a4-1)と(Q1)と(b1-1)とを減圧下200～250℃で重合反応を行う方法。

製法3：(a4-1)と(Q1-1)～(Q1-3)の1種以上と(Q1-4)とを、水の存在下又は非存在下に、180～250℃で加圧反応させることによって(a4-1)中で(Q1)を形成せしめ、これに(b1-1)を加えて減圧下200～250℃で重合反応を行う方法。

製法4：(a4-1)と(Q1-1)～(Q1-3)の1種以上と(Q1-4)と(b1-1)とを、水の存在下又は非存在下に、180～250℃で加圧反応させることによって(a4-1)中で(Q1)を形成せしめ、その後減圧下200～250℃で重合反応を行う方法。

【0102】また、上記の重合反応には、通常、公知の触媒を使用することができる。触媒としては、前述の三酸化アンチモンなどのアンチモン系触媒；モノブチルスズオキシドなどのスズ系触媒；テトラブチルチタネートなどのチタン系触媒；テトラブチルジルコネートなどのジルコニウム系触媒；酢酸ジルコニル等のジルコニウム有機酸塩、酢酸亜鉛などの有機酸金属塩系触媒；及びこれらの2種以上の併用が挙げられる。これらのうち好ましいものは、ジルコニウム系触媒及び有機酸金属塩系触媒であり、特に好ましいものは酢酸ジルコニルである。触媒の使用量は、反応させる反応物(例えば製法1の場合、(a4-1)、(b2-1))の合計重量に基づいて、通常0.0001～5重量%、好ましくは0.001～2%である。(A2)として、具体的に、(a4)と、前記一般式(19)において p が0で R^{12} 及び R^{13} が水素原子であるポリエーテル含有親水性ポリマー(b2)とを、前述の重合反応と同様の方法で反応させることにより、(a)-(b)型又は(a)-(b)-(a)型に結合してなるブロックポリマーを製造することができる。また、(a5)と有機ジイソシアネート化合物とを反応させた変性ポリオレフィンと、前記一般式(19)において p が0で R^{12} 及び R^{13} が水素原子であるポリエーテル基含有親水性ポリマー(b2)とを、反応させることにより、(a)-(b)型又は(a)-(b)-(a)型に結合してなるブロックポリマーを製造することができる。

【0103】ブロックポリマー(A2)を構成する(b2)の量は、(A2)の重量に基づいて、通常20～80重量%であり、帯電防止性及び後述する熱可塑性樹脂との相溶性の観点から30～70重量%が好ましい。また、(A2)の M_n は、通常2,000～60,000、好ましくは5,000～40,000である。ブロックポリマー(A2)の構造において、ポリオレフィン(a)のブロックと、親水性ポリマー(b)のブロックとの繰り返し単位の平均繰り返し数(N_n)は、通常0.4～2.1、好ましくは0.5～2.0、さらに好ましくは0.6～1.9、特に好ましくは0.7～1.9。

8である。N_nがこの範囲であると、帯電防止性の観点から好ましい。このN_nは、(A1)の場合と同様にし、(A2)のM_n及び¹H-NMR分析によって求めることができる。

【0104】次に、本発明の第3の実施形態として、ブロックポリマー(A3)について説明する。(A3)は、該親水性ポリマー(b)として分子内に非イオン性分子鎖(c1)で隔てられた2~80個、好ましくは3~60個のカチオン性基(c2)を分子内に有するカチオン性ポリマー(b3)のブロックを有するものであり、(a)と(b3)とが繰り返し交互に結合した構造を有する。(A3)は、(b3)と(a1)~(a3)との重合反応により得ることができ、前述の(a1-1)と(b1-1)又は(b1-2)との重合反応と同様の方法で製造することができる。また、必要により(b2)と(b1-1)又は(b1-2)とを任意の割合(例えば1:9~9:1の重量比)で併用することができる。(A3)のM_nは、通常2,000~60,000、好ましくは5,000~40,000、特に好ましくは8,000~30,000である。この範囲のもの

が帯電防止性能に優れる。また、(A3)中のカチオン性基(c2)の含量は、(A3)1分子当り、2~500個、好ましくは10~300個、特に好ましくは15~250個である。この範囲であると、帯電防止性の点で好ましい。カチオン性基(c2)1個当りの(A3)のM_nは、通常120~30,000、好ましくは200~6,000、特に好ましくは300~4,000である。

【0105】ブロックポリマー(A3)の構造において、ポリオレフィン(a)のブロックと、親水性ポリマー(b)のブロックとの繰り返し単位の平均繰り返し数(N_n)は、通常2~50、好ましくは2.3~30、さらに好ましくは2.7~20、特に好ましくは3~10である。N_nがこの範囲であると、帯電防止性の観点から好ましい。このN_nは、(A1)の場合と同様にし、(A3)のM_n及び¹H-NMR分析によって求めることができる。

【0106】次に、本発明の第4の実施形態として、ブロックポリマー(A4)について説明する。(A4)は、(b)として、スルホン基を有するジカルボン酸(e1)と、ジオール(b0)又はポリエーテル(b1)とを必須構成単位とし、かつ分子内に2~80個、好ましくは3~60個のスルホン基を有するアニオン性ポリマー(b4)のブロックを有するものであり、(a)と(b4)が繰り返し交互に結合した構造を有する。(A4)は、(b4)と(a1)~(a3)との重合反応により得ることができ、前述の(a1)と(b1-1)との重合反応と同様の方法で製造することができる。なお、必要により該(b4)と(b1-1)とを任意の割合(例えば1:9~9:1の重量比)で併用して

もよい。(A4)のM_nは、通常2,000~60,000、好ましくは5,000~40,000、特に好ましくは8,000~30,000である。この範囲であると、帯電防止性に優れる。また、(A4)中のスルホン基の含量は、(A4)1分子当り、2~500個、好ましくは10~300個、特に好ましくは15~250個である。この範囲であると帯電防止性の点で好ましい。スルホン基1個当りの(A4)のM_nは、通常120~30,000、好ましくは200~6,000、特に好ましくは300~4,000である。

【0107】ブロックポリマー(A4)の構造において、ポリオレフィン(a)のブロックと、親水性ポリマー(b)のブロックとの繰り返し単位の平均繰り返し数(N_n)は、通常2~50、好ましくは2.3~30、さらに好ましくは2.7~20、特に好ましくは3~10である。N_nがこの範囲であると、帯電防止性の観点から好ましい。このN_nは、(A1)の場合と同様にし、(A4)のM_n及び¹H-NMR分析によって求めることができる。

【0108】本発明の(A)を含有してなる帯電防止剤において、前記(A1)、(A2)、(A3)及び(A4)はそれぞれ単独で使うことができるが、それぞれ任意の組成で組み合わせて用いてもよい。(A)を含有してなる本発明の帯電防止剤は、熱可塑性樹脂(B)に配合することにより該樹脂に帯電防止性を付与することができる。本発明の(A)と熱可塑性樹脂(B)とからなる帯電防止性樹脂組成物も本発明の一つである。熱可塑性樹脂(B)としては、例えば、ポリオレフィン樹脂(B1)、ポリスチレン樹脂(B2)、アクリル樹脂(B3)、ゴム状(共)重合体(B4)などのビニル樹脂、ポリアミド樹脂(B5)、ポリエステル樹脂(B6)、ポリアセタール樹脂(B7)、ポリカーボネート樹脂(B8)、熱可塑性ポリウレタン樹脂(B9)、フッ素樹脂(B10)及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。ビニル樹脂には、以下のビニルモノマーを公知の重合法(ラジカル重合法、チーグラー触媒重合法、メタロセン触媒重合法等)により(共)重合させて得られる樹脂が使用できる。

【0109】ビニルモノマーとしては、脂肪族炭化水素ビニルモノマー、芳香族ビニルモノマー、アクリルモノマー、その他の不飽和モノー又はジカルボン酸及びその誘導体、不飽和アルコールのカルボン酸エステル、不飽和アルコールのアルキルエーテル、ハロゲン含有ビニルモノマー並びにこれらを2種以上組合せたもの(ランダムおよび/またはブロック)などが挙げられる。脂肪族炭化水素ビニルモノマーとしては、例えばエチレン、プロピレン、炭素数4~30のα-オレフィン(1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン等)などのオレフィン及び炭素数4~30のジエン(ブタジエン、イソブ

レン等のアルカジエン、シクロペンタジエン等のシクロアルカジエン)が挙げられる。芳香族ビニルモノマーとしては、例えばスチレン及びその同族体、例えば o -, m -, p -アルキル(炭素数1~10)スチレン(例えばビニルトルエン等)、 α -アルキル(炭素数1~10)スチレン(例えば α -メチルスチレン等)及びハロゲン化スチレン(例えばクロロスチレン等)など(以下スチレン類と略す。)が挙げられる。

【0110】アクリルモノマーとしては、例えば(メタ)アクリル酸及びその誘導体が挙げられる。(メタ)アクリル酸の誘導体としては、例えばアルキル(炭素数1~20)(メタ)アクリレート(例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレートなど)、モノー又はジ-アルキル(炭素数1~4)アミノアルキル(炭素数2~4)

(メタ)アクリレート(例えばアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートなど)、(メタ)アクリロニトリル及び(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。その他の不飽和モノー又はジ-カルボン酸としては、例えばクロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などが挙げられ、その誘導体としては、例えばモノー又はジ-アルキル(炭素数1~20)エステル、酸無水物(無水マレイン酸など)及びイミド(マレイン酸イミドなど)が挙げられる。不飽和アルコールのカルボン酸エステルとしては、ビニルアルコール、(メタ)アリルアルコール等のカルボン酸(炭素数2~4)エステル(酢酸ビニル等)が挙げられ、不飽和アルコールのアルキルエーテルとしては、ビニルアルコール、(メタ)アリルアルコール等のアルキル(炭素数1~20)エーテルが挙げられる。ハロゲン含有ビニルモノマーとしては、例えば塩化ビニル、塩化ビニリデン、クロロブレン等が挙げられる。

【0111】ポリオレフィン樹脂(B1)には、前記オレフィンモノマー(エチレン、プロピレン、炭素数4~30の α -オレフィンなど)の1種以上の(共)重合体及び上記オレフィンモノマーの1種以上と共重合可能なビニルモノマーの1種以上(重量比;通常5/95~95/5、好ましくは50/50~90/10)との共重合体が含まれる。共重合可能なビニルモノマーとしては、オレフィン以外の前記モノマー、例えばビニルエステル、アクリルモノマー[アルキル(炭素数1~20)(メタ)アクリレート、アクリロニトリル等]、芳香族ビニルモノマー(スチレン類など)が挙げられる。(B1)の具体例としては、ポリプロピレン、ポリエチレン、プロピレンとエチレンの共重合体、プロピレン及び/又はエチレンと他の α -オレフィンの1種以上との共重合体(ランダム又はブロック)、エチレン/酢酸ビニル共重合樹脂(EVA)、エチレン/エチルアクリレート共重合樹脂(EEA)等が挙げられる。(B1)の好ましい具体例としては、プロピレン及び/又はエチレン

の(共)重合体、プロピレン及び/又はエチレンと炭素数4~12の α -オレフィンの1種以上との共重合体(ランダム又はブロック、重量比9:1~1:9)が挙げられる。

【0112】(B1)のメルトフローレート(MFR)は、通常0.5~150、好ましくは1~100である。メルトフローレートは、JIS K6758(ポリプロピレン樹脂の場合;温度230℃、荷重2.16kgf、ポリエチレン樹脂の場合;温度190℃、荷重2.16kgf)に準じて測定することができる。(B1)の結晶化度は、通常25~90%、好ましくは30~70%である。結晶化度は、X線回折、赤外吸収スペクトル等の方法によって測定することができる[南篠初五郎、“高分子の固体構造—高分子実験学講座2”、p42、共立出版(1958)]。

【0113】ポリスチレン樹脂(B2)としては、前記芳香族ビニルモノマー(前記のスチレン類等)の1種以上の(共)重合体及びこれらのモノマーの1種以上と共重合可能なビニルモノマーの1種以上との共重合体(重量比;通常5/95~95/5、好ましくは50/50~90/10)が含まれる。共重合可能なビニルモノマーとしては、芳香族ビニルモノマー以外の前記モノマー、例えばビニルエステル、アクリルモノマー[アルキル(炭素数1~20)(メタ)アクリレート、アクリロニトリル等]、ジエン、ハロゲン含有ビニルモノマーなどが挙げられる。(B2)の具体例としては、ポリスチレン、ポリビニルトルエン等;スチレン類とメタクリル酸メチル、アクリロニトリル及びブタジエンからなる群より選ばれる1種以上の単量体との共重合体、例えばスチレン/アクリロニトリル共重合体(AS樹脂)、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体(ABS樹脂)、スチレン/メタクリル酸メチル/アクリロニトリル共重合体、メタクリル酸メチル/ブタジエン/スチレン共重合体(MBS樹脂)、スチレン/ブタジエン共重合体等が挙げられる。

【0114】アクリル樹脂(B3)としては、前記アクリルモノマー[アルキル(炭素数1~20)(メタ)アクリレート、アクリロニトリル等]の1種以上の(共)重合体(例えばポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸ブチル等)及びこれらのモノマーの1種以上と共重合可能なビニルモノマーの1種以上との共重合体(重量比通常5/95~95/5、好ましくは50/50~90/10)が含まれる。共重合可能なビニルモノマーとしては、前記アクリルモノマー以外の前記モノマー、例えばビニルエステル、ジエン、ハロゲン含有ビニルモノマーなどが挙げられる。ゴム状(共)重合体(B4)としては、ジエン(共)重合体、例えばポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリクロロブレン、エチレン/プロピレン/ブタジエン共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン共重合体などが挙げられる。

【0115】ポリアミド樹脂 (B5) としては、ナイロン66、ナイロン69、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン46、ナイロン6/66、ナイロン6/12等が挙げられる。ポリエステル樹脂 (B6) としては、芳香族ポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート、及び脂肪族ポリエステル、例えばポリブチレンアジペート、ポリエチレンアジペート、ポリ-ε-カプロラクトン等が挙げられる。ポリアセタール樹脂 (B7) としては、ホルムアルデヒド又はトリオキサンのホモポリマー、例えばポリオキシメチレンホモポリマー、及びホルムアルデヒド又はトリオキサンと環状エーテル (前記アルキレンオキサイド、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ジオキソラン等) との共重合体、例えばポリオキシメチレン/ポリオキシエチレンコポリマー (ポリオキシメチレン/ポリオキシエチレン重量比90~99/1~10ブロック共重合体) 等が挙げられる。ポリカーボネート樹脂 (B8) としては、ビスフェノール骨格を有するポリカーボネート、例えばビスフェノールAとホスゲンとの縮合物及びビスフェノールAと炭酸ジエステルとの縮合物が挙げられる。

【0116】熱可塑性ポリウレタン樹脂 (B9) としては、前記有機ジイソシアネートと、高分子ジオール [分子量500~5,000のジオール、例えば前記ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール (前記ジオールHO-Z-OH及び/又はポリエーテルジオールとジカルボン酸 (Q1-4) 若しくは前記ラクトンとを反応させて得られるポリエステルジオール)、これらのジオール中でビニルモノマー (例えばアクリロニトリル及び/又はスチレン) を重合させて得られるポリマーポリオール等]、鎖伸長剤 [例えば前記ジオール (b0) 及び/又は前記ジアミン (Q1-3)] 及び必要により反応停止剤 (一価アルコール、一級若しくは二級モノアミン、又はモノ-若しくはジ-アルカノールアミン) を、ワンショット法又はプレポリマー法により、反応させて得られるポリウレタンが挙げられる。フッ素樹脂 (B10) としては、フッ素含有モノマー、例えば2~10の炭素原子及び1~20のフッ素原子を含有するフッ素化オレフィン (テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロヘキシルエチレンなど)、フッ素化アルキル (炭素数1~10) (メタ) アクリレート [パーフルオロヘキシルエチル (メタ) アクリレート、パーフルオロオクチルエチル (メタ) アクリレートなど] の1種以上の (共) 重合体が挙げられる。

【0117】これらのうち好ましいのは、(B1)、(B2)、並びに(B1)と(B5)、(B6)及び(B7)から選ばれる少なくとも1種の樹脂(BB)のとの併用である。本発明の好ましい実施態様において、

(B1)と併用する樹脂(BB)の量は、ブロックポリマー(A)による帯電防止性をより一層効果的に発現させる観点及び樹脂の成形性の観点から、(B1)100部あたり、(BB)を1~20部、特に3~15部の割合で併用するのが好ましい。(B1)と併用する(BB)のうち好ましいものは、ナイロン6、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート及びポリアセタールである。

【0118】(BB)のDSC (示差走査熱量測定) による融解ピーク温度 (融点) は、帯電防止性 [ブロックポリマー(A)の樹脂成形物表面への配向し易さ] の点及び樹脂の混練の容易さの点から、通常140~270℃、好ましくは150~260℃、特に好ましくは160~240℃である。また、(BB)の固有粘度 [η] (ウベローデ型粘度計を使用し、ポリアセタール樹脂の場合はパラクロフェノール0.5%溶液中、60℃、ポリエステル樹脂の場合はオルトクロフェノール0.5%溶液中、25℃、ポリアミド樹脂の場合はオルトクロフェノール0.5%溶液中、25℃で測定する。) は、特に制限はないが、通常0.1~4である。

【0119】熱可塑性樹脂(B)のMnは、通常20,000~500,000である。(B)に配合する(A)の量は、要求される性能に応じて種々変えることができるが、十分な帯電防止性及び機械的強度を付与する観点から、(A)と(B)の合計重量に基づいて、0.5~40%、特に1~30%が好ましい。樹脂組成物中の(B)の量は、(A)と(B)の合計重量に基づいて60~99.5%、特に70~99%が好ましい。配合に際しては、予め(A)を高濃度 (例えば(A)と(B)の合計重量に基づいて10~80%) に含有する樹脂組成物 (マスターバッチ) 形成しておいてもよい。

【0120】本発明の樹脂組成物において、特に(A)とポリオレフィン樹脂(B1)以外の熱可塑性樹脂(B)との相溶性を向上させる目的で、相溶化剤(E)を含有させてもよい。なお、(E)は、(A)を含有してなる帯電防止剤に含有させておいてもよい。(E)としては、カルボキシル基、エポキシ基、アミノ基、ヒドロキシル基及びポリオキシアルキレン基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基 (極性基) を有する変性ビニル重合体、具体的には、例えば特開平3-258850号公報に記載の重合体が挙げられる。また、例えば特開平6-345927号に記載のスルホニル基を有する変性ビニル重合体、ポリオレフィン部分と芳香族ビニル重合体部分とを有するブロック重合体なども使用できる。(E)を使用する場合、(E)の使用量は、樹脂物性の点から、(A)と(B)の合計重量に対して通常0.1~15%、好ましくは1~10%である。

【0121】また、本発明の樹脂組成物中には、帯電防止性を更に向上させる目的で、必要によりアルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属の塩(C)を含有させても

よい。なお、(C)は、(A)を含有してなる帯電防止剤に含有させておいてもよい。(C)としては、アルカリ金属(リチウム、ナトリウム、カリウムなど)及び/又はアルカリ土類金属(マグネシウム、カルシウムなど)の有機酸(炭素数1~12のモノー若しくはジカルボン酸、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、コハク酸など;炭素数1~20のスルホン酸、例えばメタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸など;チオシアン酸等)の塩、及び無機酸(ハロゲン化水素酸、例えば塩酸、臭化水素酸;過塩素酸;硫酸;リン酸等)の塩が使用できる。(C)として、例えば、酢酸カリウム、酢酸リチウム、塩化リチウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化マグネシウム、過塩素酸リチウム、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カリウム、硫酸カリウム、リン酸カリウム、チオシアン酸カリウムなどが挙げられる。これらの中で好ましいのは、ハライド(特に好ましくは塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム)、酢酸塩(特に好ましくは酢酸カリウム)及び過塩素酸塩(特に好ましくは過塩素酸カリウム)である。

【0122】(C)を併用する場合、(C)の使用量は、樹脂表面に析出せず良好な外観の樹脂を与える観点から、(A)の重量に対して通常0.001~3%、好ましくは0.01~2%である。(C)を添加する方法については特に限定はないが、組成物中への効果的な分散のさせ易さから、ブロックポリマー(A)中に予め分散させておくことが好ましい。また、(A)中へ(C)を分散させる場合、(A)の製造(重合)時に予め(C)を添加し分散させておくのが特に好ましい。

【0123】さらに、本発明の樹脂組成物に非イオン性、アニオン性、カチオン性若しくは両性の界面活性剤(D)を含有させ、帯電防止性を一層向上させてもよい。なお、(D)は、(A)を含有してなる帯電防止剤に含有させておいてもよい。非イオン性界面活性剤としては、高級アルコールエチレンオキサイド付加物、脂肪酸エチレンオキサイド付加物、高級アルキルアミンエチレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物等のポリエチレングリコール型非イオン界面活性剤;ポリエチレンオキサイド、グリセリンの脂肪酸エステル、ペンタエリスリットの脂肪酸エステル、ソルビット若しくはソルビタンの脂肪酸エステル、多価アルコールのアルキルエーテル、アルカノールアミンの脂肪族アミド等の多価アルコール型非イオン界面活性剤などが挙げられる。アニオン性界面活性剤としては、(C)を除く化合物が使用でき、例えば、高級脂肪酸のアルカリ金属塩等のカルボン酸塩;高級アルコール硫酸エステル塩、高級アルキルエーテル硫酸エステル塩等の硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、パラフィンスルホン酸塩等のスルホン酸塩;高級アルコールリン酸エステル塩等の

リン酸エステル塩などが挙げられる。カチオン性界面活性剤としては、アルキルトリメチルアンモニウム塩等の第4級アンモニウム塩などが挙げられる。両性界面活性剤としては、高級アルキルアミノプロピオン酸塩等のアミノ酸型両性界面活性剤、高級アルキルジメチルベタイン、高級アルキルジヒドロキシエチルベタイン等のベタイン型両性界面活性剤などが挙げられる。これらは単独でも2種以上を併用してもよい。これらのうち好ましいものはアニオン性界面活性剤であり、特に好ましいものはアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、パラフィンスルホン酸塩等のスルホン酸塩である。

【0124】(D)を使用する場合、(D)の使用量は、(A)及び(B)の合計重量に対して通常0.001~5%、好ましくは0.01~3%である。(D)を添加する方法についても特に限定はないが、樹脂組成物中へ効果的に分散させるためには、(A)中に予め分散させておくことが好ましい。また、(A)中へ(D)を分散させる場合、(A)の製造(重合)時に該(D)を予め添加し分散させておくのが特に好ましい。

【0125】さらに、本発明の樹脂組成物中には、必要によりポリエーテルエステルアミド等の公知の高分子型帯電防止剤を含有させてもよい。なお、公知の高分子型帯電防止剤は、本発明の(A)を含有してなる帯電防止剤に含有させておいてもよい。高分子型帯電防止剤としては、ポリエーテルエステルアミド、例えば特開平7-10989号公報に記載のビスフェノールAのポリオキシアルキレン付加物からなるポリエーテルエステルアミドが挙げられる。高分子型帯電防止剤の使用量は、

(A)及び(B)の合計重量に対して通常0~40%、好ましくは1~30%、特に好ましくは5~20%である。

【0126】また、本発明の樹脂組成物には、種々の用途に応じ、該組成物の特性を阻害しない範囲で他の樹脂用添加剤を任意に添加することができる。なお、他の樹脂用添加剤は、本発明の(A)を含有してなる帯電防止剤に含有させておいてもよい。他の樹脂用添加剤としては、顔料、染料、充填剤(有機及び/若しくは無機フィラー)、核剤、ガラス繊維、滑剤、可塑剤、離型剤、酸化防止剤、難燃剤、紫外線吸収剤及び抗菌剤等が挙げられる。

【0127】本発明の樹脂組成物は、(A)又は(A)を含有してなる帯電防止剤と、(B)とを溶融混合することにより得られる。溶融混合する方法としては、通常の方法が用いられ、一般的にはペレット状又は粉体状の重合体同士を適切な混合機、例えばヘンシェルミキサー等で混合した後、押出機で溶融混合してペレット化する方法が適用できる。混練時の各成分の添加順序については特に限定はないが、例えば、A(A)又は(A)を含有してなる帯電防止剤と(B)とをブレンドし混練する方法、B少量の(B)と(A)又は(A)を含有してな

る帯電防止剤、(C)及び(D)とをブレンド・混練した後、残りの(B)をブレンド・混練する方法、並びにC(A)又は(A)を含有してなる帯電防止剤、(C)及び(D)をブレンド・混練した後に(B)をブレンド・混練する方法等が挙げられる。これらのうちB及びCの方法は、マスターバッチ法又はマスターペレット法と呼ばれる方法である。

【0128】マスターバッチを経由して本発明の樹脂組成物を得る方法としては、例えば、(A)又は(A)を含有してなる帯電防止剤と(C)と(D)からなる混合物【好ましくは、(A)100部当り、(C)を0又は0.01~3部、特に好ましくは0又は0.03~2部、(D)を0又は0.1~20部、特に好ましくは0又は0.2~10部を含有する】100部に対して、

(B)を通常0又は0.1~50部、好ましくは0又は5~20部の割合でブレンド・混練してマスターバッチとし、このマスターバッチとさらに(B)の残量とをブレンド・混練する方法が例示できる。この方法は、特に大量の(B)中に少量の(A)、(C)及び(D)を均一に分散できる利点がある。

【0129】本発明の樹脂組成物の成形方法としては、射出成形、圧縮成形、カレンダー成形、スラッシュ成形、回転成形、押出成形、ブロー成形、フィルム成形(キャスト法、テンター法、インフレーション法等)等が挙げられ、目的に応じて任意の方法で成形できる。本発明の樹脂組成物からなる成形品は、優れた機械的強度及び永久帯電防止性を有すると共に、良好な塗装性及び印刷性を有する。本発明の(A)を含有してなる樹脂組成物からなる成形体に塗装又は印刷を施してなる成形物品も本発明の一つである。該成形品を塗装する方法としては、例えばエアスプレー塗装、エアレススプレー塗装、静電スプレー塗装、浸漬塗装、ローラー塗装、刷毛塗り等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。塗料としては、例えば、ポリエステルメラミン樹脂塗料、エポキシメラミン樹脂塗料、アクリルメラミン樹脂塗料、アクリルウレタン樹脂塗料等のプラスチックの塗装に一般に用いられる塗料が挙げられる。塗装膜厚(乾燥膜厚)は、目的に応じて適宜選択することができるが通常10~50 μ mである。また、該成形品に印刷する方法としては、一般的にプラスチックの印刷に用いられている印刷法であればいずれも用いることができ、例えばグラビア印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷、オフセット印刷等が挙げられる。印刷インキとしてはプラスチックの印刷に通常用いられるものが使用できる。

【0130】さらに、本発明の(A)又は(A)を含有してなる帯電防止剤は、公知の塗料や溶剤(例えばキシレン、トルエン)等に添加して帯電防止用の塗料としても用いることができる。

【0131】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明する

が、本発明はこれに限定されるものではない。なお、以下において部は重量部を示す。

製造例1

Mnが2,500、密度が0.89である熱減成法で得られた低分子量ポリプロピレン85部と無水マレイン酸15部とを、窒素ガス雰囲気下、200℃で溶融し、20時間反応を行った。その後、過剰の無水マレイン酸を減圧下留去して、酸変性ポリプロピレン(a1-1①)を得た。(a1-1①)の酸価は39.8、Mnは、2,800であった。

【0132】製造例2

Mnが2,500、密度が0.89である熱減成法で得られた低分子量ポリプロピレン80部を160℃で溶融し、無水マレイン酸7部及び12-アミノドデカン酸14部を加え、窒素ガス雰囲気下、160℃で1時間反応を行った。その後、200℃で20時間反応を行い、酸変性ポリプロピレン(a1-1②)を得た。(a1-1②)の酸価は32.1、Mnは2,800であった。

【0133】製造例3

Mnが1,200、密度が0.89である熱減成法で得られた低分子量ポリプロピレン65部を160℃で溶融し、無水マレイン酸11部及び12-アミノドデカン酸24部を加え、窒素ガス雰囲気下、160℃で1時間反応を行った。その後、200℃で20時間反応を行い、酸変性ポリプロピレン(a1-1③)を得た。(a1-1③)の酸価は62.3、Mnは1,800であった。

【0134】製造例4

Mnが12,000、密度が0.89である熱減成法で得られた低分子量ポリプロピレン98.5部と無水マレイン酸1.5部とを、窒素下、200℃で溶融し、20時間反応を行った。その後、過剰の無水マレイン酸を減圧下で留去して酸変性ポリプロピレン(a1-1④)を得た。(a1-1④)の酸価は4.6、Mnは12,200であった。

【0135】製造例5

Mnが300、密度が0.89である熱減成法で得られた低分子量ポリプロピレン47部を160℃で溶融し、無水マレイン酸30部及びグリシン23部を加え、窒素ガス雰囲気下、160℃で1時間反応を行った。その後、200℃で20時間反応を行い、酸変性ポリプロピレン(a1-1⑤)を得た。(a1-1⑤)の酸価は170.1、Mnは630であった。

【0136】製造例6

ステンレス製オートクレーブに、製造例1で得られた酸変性ポリプロピレン(a1-1①)41部、Mnが4,000であるポリエチレングリコール(b1①、体積個有抵抗値:5 $\times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$)59部、酸化防止剤(「イルガノックス1010」、チバガイキー社製、以下同じ。)0.3部及び酢酸ジルコニル0.5部を加え、230℃、1mmHg以下の減圧下の条件で3時間

重合し、粘稠なポリマーを得た。このポリマーをベルト上にストランド状で取り出し、ペレタイズすることによって、本発明のブロックポリマー (A1①) を得た。

(A1①) のMnは、22,000であった。また、このMnと¹H-NMR分析より、(A1①) の平均繰返し数(Nn)は3.2であった。

【0137】製造例7

ステンレス製オートクレーブに、製造例2で得られた変性ポリプロピレン(a1-1②)64部、Mnが2,000であるポリエチレングリコール(b1②、体積個有抵抗値： $8 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$)36部、酸化防止剤0.3部及び酢酸ジルコニル0.5部を加え、230℃、1mmHg以下の減圧下の条件で4時間重合し、粘稠なポリマーを得た。以下、製造例6と同様の操作を行いブロックポリマー(A1②)を得た。(A1②)のMnは、25,000であった。また、このMnと¹H-NMR分析より、(A1②)の平均繰返し数(Nn)は5.0であった。

【0138】製造例8

ステンレス製オートクレーブに、製造例3で得られた変性ポリプロピレン(a1-1③)55部、Mnが1,500であるポリエチレングリコール(b1③、体積個有抵抗値 $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$)45部、酸化防止剤0.3部及び酢酸ジルコニル0.5部を加え、230℃、1mmHg以下の減圧下の条件で5時間重合し、粘稠なポリマーを得た。以下、製造例6と同様の操作を行いブロックポリマー(A1③)を得た。(A1③)のMnは、35,000であった。また、このMnと¹H-NMR分析より、(A1③)の平均繰返し数(Nn)は10.1であった。

【0139】製造例9

ステンレス製オートクレーブに、製造例4で得られた変性ポリオレフィン(a1-1④)30部、12-アミノドデカン酸22.5部、アジピン酸3.3部及び「イルガノックス1010」(酸化防止剤、チバガイキ社製)0.3部を仕込み、オートクレーブ内を窒素ガスで置換した後、220℃の温度で加圧密閉化4時間加熱撹拌した。次に、Mnが2,000であるビスフェノールAエチレンオキサイド付加物47.5部、酢酸ジルコニル0.3部を加え、230℃、1mmHg以下の減圧下の条件で5時間重合し、粘稠なポリマーを得た。以下、製造例6と同様の操作を行い、本発明のブロックポリマー(A2①)を得た。(A2①)のMnは、32,000であった。また、このMnと¹H-NMR分析より、(A2①)はa-b型のブロックポリマーであった。(A2①)を構成する(b2①)を以下の方法で製造し、体積個有抵抗値を測定したところ、 $5 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。ステンレス製オートクレーブに、12-アミノドデカン酸22.5部、アジピン酸3.3部及び「イルガノックス1010」(酸化防止剤、チバガイキ

一社製)0.3部を仕込み、オートクレーブ内を窒素ガスで置換した後、220℃の温度で加圧密閉化4時間加熱撹拌した。次に、Mnが2,000であるビスフェノールAエチレンオキサイド付加物47.5部、酢酸ジルコニル0.3部を加え、230℃、1mmHg以下の減圧下の条件で5時間重合し、粘稠なポリマー(b2①)を得た。

【0140】製造例10

ステンレス製オートクレーブに、ε-カプロラクタム105部、アジピン酸17.1部、「イルガノックス1010」0.3部及び水6部を仕込み、窒素置換後、220℃で加圧密閉下4時間加熱撹拌し、両末端にカルボキシル基を有する酸価110のポリアミドオリゴマー117部を得た。次に、製造例4で得られた変性ポリオレフィン(a1-1④)125部、Mnが1,500であるポリエチレングリコール180部及び酢酸ジルコニル0.5部を加え、230℃、1mmHg以下の減圧下の条件で5時間重合し、粘稠なポリマーを得た。以下、製造例6と同様の操作を行いブロックポリマー(A2②)を得た。(A2②)のMnは、40,000であった。また、このMnと¹H-NMR分析より、(A2②)は、a-b-a型のブロックポリマーであった。(A2②)を構成する(b2②)を以下の方法で製造し、体積個有抵抗値を測定したところ、 $2 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。ステンレス製オートクレーブに、ε-カプロラクタム105部、アジピン酸17.1部、「イルガノックス1010」0.3部及び水6部を仕込み、窒素置換後、220℃で加圧密閉下4時間加熱撹拌し、両末端にカルボキシル基を有する酸価110のポリアミドオリゴマー117部を得た。次に、Mnが1,500であるポリエチレングリコール180部及び酢酸ジルコニル0.5部を加え、230℃、1mmHg以下の減圧下の条件で5時間重合し、粘稠なポリマー(b2②)を得た。

【0141】製造例11

ガラス製オートクレーブにN-メチルジエタノールアミン41部、アジピン酸49部及び酢酸ジルコニル0.3部を仕込み、窒素置換後、2時間かけて220℃まで昇温し、1時間かけて1mmHgまで減圧しポリエステル化反応を行った。反応終了後、50℃まで冷却し、メタノール100部を加えて溶解した。撹拌しながら反応容器中の温度を120℃に保ち、炭酸ジメチル31部を3時間かけて徐々に滴下し、同温度で6時間熟成した。室温まで冷却後、60%ヘキサフルオロリン酸水溶液100部を加え、室温で1時間撹拌した。次いで、溶剤を減圧留去し、4級アンモニウム塩を有する基を分子内に平均12個有するカチオン性ポリマー(b3①)を得た(水酸基価30.1、酸価0.5、体積個有抵抗値 $9 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$)。

【0142】製造例12

ステンレス製オートクレーブに、製造例11で得られた

カチオン性ポリマー (b 3①) 52部、製造例2で得られた酸変性ポリプロピレン (a 1-1②) 48部、酸化防止剤0.3部及び酢酸ジルコニル0.5部を加え、230℃、1mmHg以下の減圧下の条件で4時間重合し、粘稠なポリマーを得た。以下、製造例6と同様の操作を行いブロックポリマー (A 3①) を得た。(A 3①) のMnは、28,000であった。このMnと¹H-NMR分析より、(A 3①) の平均繰返し数 (Nn) は4.1であった。

【0143】製造例13

Mnが300であるポリエチレングリコール67部と5-スルホイソフタル酸ジメチルエステルのナトリウム塩49部及びジブチル錫オキサイド0.2部を反応容器に仕込み、5mmHgの減圧下で190℃まで昇温し、メタノールを留去しながら6時間エステル交換反応を行い、1分子内にスルホン酸ナトリウム塩基を平均5個有するアニオン性ポリマー (b 4①) を得た (水酸基価29.6、酸価0.4、体積個有抵抗値 $2 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$) 。

【0144】製造例14

ステンレス製オートクレーブに、製造例13で得られたアニオン性ポリマー (b 4①) 52部、製造例2で得られた酸変性ポリプロピレン (a 1-1②) 48部、酸化防止剤0.3部及び酢酸ジルコニル0.5部を加え、230℃、1mmHg以下の減圧下の条件で4時間重合し、粘稠なポリマーを得た。以下、製造例6と同様の操作を行いブロックポリマー (A 4①) を得た。(A 4①) のMnは、24,000であった。また、このMnと¹H-NMR分析より、(A 4①) の平均繰返し数 (Nn) は3.5であった。

【0145】製造例15

ステンレス製オートクレーブに、製造例2で得られた酸変性ポリプロピレン (a 1-1②) 64部、Mnが2,000であるポリエチレングリコール (b 1②、体積個有抵抗値 $8 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$) 36部、酸化防止剤0.3部及び酢酸ジルコニル0.5部を加え、230℃、1mmHg以下の減圧下の条件で1時間重合し、粘稠なポリマーを得た。以下、製造例6と同様の操作を行いブロックポリマー (A' ①) を得た。(A' ①) のMnは、7,000であった。また、このMnと¹H-NMR分析より、(A' ①) の平均繰返し数 (Nn) は1.5であった。

【0146】製造例16

ステンレス製オートクレーブに、製造例3で得られた酸変性ポリプロピレン (a 1-1③) 55部、Mnが1,500であるポリエチレングリコール (b 1③、体積個有抵抗値 $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$) 45部、酸化防止剤0.3部及び酢酸ジルコニル0.5部を加え、230℃、1mmHg以下の減圧下の条件で0.5時間重合し、粘稠なポリマーを得た。以下、製造例6と同様の操作を行い

ブロックポリマー (A' ②) を得た。(A' ②) のMnは、3,500であった。このMnと¹H-NMR分析より、(A' ②) の平均繰返し数は1.0であった。

【0147】製造例17

ステンレス製オートクレーブに、製造例5で得られた酸変性ポリプロピレン (a 1-1⑤) 63部、Mnが400であるポリエチレングリコール37部、酸化防止剤0.3部及び酢酸ジルコニル0.5部を加え、230℃、1mmHg以下の減圧下の条件で30時間重合し、粘稠なポリマーを得た。以下、製造例6と同様の操作を行いブロックポリマー (A' ③) を得た。(A' ③) のMnは、52,000であった。また、このMnと¹H-NMR分析より、(A' ③) の平均繰返し数 (Nn) は55.2であった。

【0148】製造例18

ステンレス製オートクレーブに、12-アミノドデカン酸110部、アジピン酸16.3部及び「イルガノックス1010」0.3部を仕込み、オートクレーブ内を窒素ガスで置換した後、220℃の温度で加圧密閉化4時間加熱攪拌し、両末端にカルボキシル基を有するポリアミドオリゴマー (酸価は107であった) を117部得た。次に、Mnが2,000であるビスフェノールAエチレンオキサイド付加物225部、酢酸ジルコニル0.5部を加え、240℃、1mmHg以下の減圧下の条件で5時間重合し、粘稠なポリマーを得た。以下、製造例6と同様の操作を行い、ポリエーテルエステルアミド (A' ④) を得た。

【0149】製造例19

ステンレス製オートクレーブに、ε-カプロラクタム105部、アジピン酸17.1部、「イルガノックス1010」0.3部及び水6部を仕込み、オートクレーブ内を窒素ガスで置換した後、220℃の温度で加圧密閉化4時間加熱攪拌し、両末端にカルボキシル基を有するポリアミドオリゴマー (酸価は110であった) を117部得た。次に、Mnが1,500であるポリエチレングリコール175部及び酢酸ジルコニル0.5部を加え、245℃、1mmHg以下の減圧下の条件で5時間重合し、粘稠なポリマーを得た。以下、製造例6と同様の操作を行い、ポリエーテルエステルアミド (A' ⑤) を得た。

【0150】製造例20

Mnが12,000、密度が0.89である熱減成法で得られた低分子量ポリプロピレン95部と無水マレイン酸5部とを窒素下180℃で熔融し、次いで、これにジクミルパーオキサイド1.5部を溶かしたキシレン50%溶液を15分かけて滴下した後、1時間反応を行った。その後、溶剤を留去して相溶化剤である変性ビニル重合体 (E①) を得た。(E①) の酸価は、25.7、Mnは15,000であった。

【0151】実施例1~16、比較例1~4

表 1 に示す処方 (部) に従って、ブロックポリマー (A1①、A1②、A1③、A2①、A2②、A3①、A4①、A'①、A'②、A'③) 又はポリエーテルアミド (A'④、A'⑤) と熱可塑性樹脂 (B1①、B1②) とを、場合によりアルカリ金属塩、活性剤又は変性ビニル重合体 (E①) と共に、ヘンシェルミキサーで 3 分間

ブレンドした後、ベント付き 2 軸押出機にて、240℃、100rpm、滞留時間 5 分の条件で熔融混練して、本発明の樹脂組成物 (実施例 1～13) 及び比較の樹脂組成物 (比較例 1～7) を得た。

【0152】

【表 1】

	実施例													比較例						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	1	2	3	4	5	6	7
A1①	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
A1②																				
A1③					10	10	10	10	10	10	10	10	10							
A2①																				
A2②																				
A3①											10	10	10							
A4①																				
A'①														10	10	10	10	10	10	10
A'②																				
A'③																10	10	10	10	10
A'④																				
A'⑤																				
B1①	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
B2②																				
E①																				
C①1																				
C②2																				
D①1																				
ブロックポリマー (A)																				
ポリエーテル エステルアミド																				
熱可塑性樹脂 (B)																				
相容化剤 (E)																				
アルカリ金属塩 (C)																				
活性剤 (D)																				

【0153】 (注 1)

B1①: ポリプロピレン {商品名: ウベポリプロ J609、宇部興産 (株) 製}

B2②: ABS 樹脂 {商品名: ABS10、テクノポリマー (株) 製}

C1①: 塩化リチウム

C2②: 酢酸カリウム

D1①: ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

C1①、C2②、D1①はブロックポリマー製造時 {親水性ポリマー (b) と同時} に添加した。

【0154】 性能試験

本発明の樹脂組成物及び比較の樹脂組成物を射出成形機を用い、シリンダー温度 240℃、金型温度 50℃で試験片を作成し、衝撃強度、曲げ弾性率、相溶性、表面固有抵抗値、体積固有抵抗値、水洗後の表面固有抵抗値、一次密着性、耐水性及び塗着効率の評価に用いた。また、圧縮成形機を用い、温度 200℃、圧力 20kg/cm²、時間 30 秒間で試験片を作成し、表面固有抵抗値の評価に用いた。これらの試験片を下記の試験法に基づいて樹脂機械強度 (衝撃強度、曲げ弾性率、相溶

性)、帯電防止性(表面固有抵抗値、体積固有抵抗値、水洗後の表面固有抵抗値)及び塗装性(一次密着性、耐

(1) 衝撃強度 : ASTM D256 (ノッチ付、3.2mm厚)
Method Aにて測定

(2) 曲げ弾性率 : ASTM D790
試験片(10×4×100mm)、支点間距離60mm

(3) 相溶性 : 試験片(100×100×2mm)を折り曲げ、その破断面を観察することによって評価した。

評価基準 ○;良好

(4) 表面固有抵抗値: 試験片(100×100×2mm)を用い、超絶縁計(アドバンテスト製)により23℃、湿度50%RHの雰囲気下で測定した(ASTM D257に準拠)。

(5) 体積固有抵抗値: 試験片(100×100×2mm)を用い、超絶縁計(アドバンテスト製)により23℃、湿度50%RHの雰囲気下で測定した(ASTM D257に準拠)。

(6) 水洗後の表面固有抵抗値: 試験片(100×100×2mm)を水洗して、順風乾燥機で80℃で3時間乾燥した。この操作を10回繰り返し、超絶縁計(アドバンテスト製)により23℃、湿度50%RHの雰囲気下で測定した(ASTM D257に準拠)。

【0156】(7) 塗装試験 : 試験片(100×100×2mm)をアースし、空気流併用静電霧化静電塗装機(日本ランズバーグ(株)製ターボニアGミニベル型自動静電塗装装置)で静電塗装を行った(印加電圧=-90KV、吐出量=100cc/分、回転数=2

水性、塗着効率)を評価した。その結果を表2に示す。

【0155】

×;AとBとの相溶性悪く、層状剥離

4,000rpm、霧化頭径=70mm、2液ウレタン塗料:日本油脂製 ハイウレタン#5000を使用)。塗装板を80℃で2時間、焼き付け処理した後、以下の試験を行った。

一次密着性: 塗装板の塗膜面についてJIS K5400(1990年)のゴバン目セロテープ試験を行った。

耐水性 : 塗装板を50℃の温水に240時間浸漬後、JIS K5400(1990年)ゴバン目セロテープ試験を行った。

塗着効率 : 以下の式に従って求めた。

塗着効率=(試験片の塗装後重量-試験片の塗装前重量)×100÷(塗出した塗料の絶乾重量)

(注)熱可塑性樹脂(B1①)を用いた実施例1,3,5,7,9,11,12,13と比較例1,3,4,5,7はコロナ放電処理を行い、塗装試験を行った。

【0157】

【表2】

	樹脂機械強度			帯電防止性				塗装性		
	衝撃強度 Kg·fcm/cm ²	曲げ弾性率 Kg·f/cm ²	相溶性	表面固有抵抗値1) Ω	表面固有抵抗値2) Ω	体積固有抵抗値 Ω·cm	水洗後の表面固有抵抗値 Ω	一次密着性	耐水性	塗着効率 %
実施例1	38	15,000	○	4×10 ¹¹	6×10 ¹¹	8×10 ¹¹	5×10 ¹¹	100/100	100/100	78
実施例2	14	13,000	○	2×10 ¹¹	5×10 ¹¹	5×10 ¹¹	3×10 ¹¹	100/100	100/100	76
実施例3	37	16,000	○	1×10 ¹⁰	4×10 ¹⁰	5×10 ¹¹	1×10 ¹⁰	100/100	100/100	91
実施例4	15	13,000	○	2×10 ¹⁰	4×10 ¹⁰	5×10 ¹⁰	4×10 ¹⁰	100/100	100/100	89
実施例5	39	15,500	○	3×10 ¹⁰	4×10 ¹⁰	6×10 ¹⁰	4×10 ¹¹	100/100	100/100	86
実施例6	15	13,500	○	9×10 ¹⁰	2×10 ¹¹	4×10 ¹¹	1×10 ¹¹	100/100	100/100	86
実施例7	38	15,000	○	8×10 ¹⁰	1×10 ¹¹	2×10 ¹¹	8×10 ¹⁰	100/100	100/100	80
実施例8	15	13,000	○	1×10 ¹¹	2×10 ¹¹	5×10 ¹¹	2×10 ¹¹	100/100	100/100	72
実施例9	40	16,000	○	5×10 ¹⁰	6×10 ¹⁰	2×10 ¹¹	3×10 ¹¹	100/100	100/100	90
実施例10	16	13,500	○	4×10 ¹⁰	6×10 ¹⁰	1×10 ¹¹	1×10 ¹¹	100/100	100/100	88
実施例11	39	15,500	○	9×10 ¹⁰	2×10 ¹¹	4×10 ¹¹	9×10 ¹⁰	100/100	100/100	80
実施例12	38	16,000	○	2×10 ¹¹	5×10 ¹¹	6×10 ¹¹	3×10 ¹¹	100/100	100/100	70
実施例13	40	16,500	○	4×10 ¹¹	6×10 ¹¹	7×10 ¹¹	4×10 ¹¹	100/100	100/100	74
比較例1	28	12,000	×	7×10 ¹³	2×10 ¹⁴	5×10 ¹⁴	5×10 ¹⁴	90/100	75/100	55
比較例2	12	8,500	×	9×10 ¹³	4×10 ¹⁴	9×10 ¹⁴	1×10 ¹⁵	95/100	50/100	56
比較例3	30	11,000	×	5×10 ¹⁴	8×10 ¹⁴	2×10 ¹⁵	9×10 ¹⁴	85/100	55/100	45
比較例4	31	10,000	×	2×10 ¹⁴	5×10 ¹⁴	9×10 ¹⁴	7×10 ¹⁴	90/100	80/100	50
比較例5	31	12,000	○	5×10 ¹³	8×10 ¹³	3×10 ¹⁴	4×10 ¹⁴	100/100	95/100	52
比較例6	11	8,000	○	4×10 ¹³	9×10 ¹³	3×10 ¹⁴	1×10 ¹⁴	100/100	90/100	51
比較例7	30	10,000	○	1×10 ¹⁴	4×10 ¹⁴	5×10 ¹⁴	6×10 ¹⁴	100/100	90/100	50

1) 射出成形した試験片で測定
2) 圧縮成型した試験片で測定

【0158】表2から明らかなように、本発明のブロックポリマーを添加した樹脂の物性は、比較例1～7と比較して、樹脂機械強度、帯電防止性を発現する表面固有抵抗値（ $1 \times 10^{13} \Omega$ 以下）及び塗装性に優れている。また、本発明のブロックポリマーを添加した樹脂は、成形法が異なっても帯電防止性を発現する表面固有抵抗値を示した。また、この帯電防止性は水洗しても効果が落ちず、半永久的に持続する。また、金属塩又は活性剤を添加することにより、特に優れた性能（永久帯電防止性を発現する表面固有抵抗値及び塗着効率）を発揮している。

【0159】

【発明の効果】本発明のブロックポリマー及びこれを含む有してなる帯電防止剤は、従来の技術では達し得なかつ

た優れた永久帯電防止性を樹脂に付与することができ、さらに、極めて良好な塗装性も付与することができ、かつ機械的特性にも優れるという効果を発揮する。上記効果を奏することから、本発明のブロックポリマーは、射出成形、圧縮成型、カレンダー成形、スラッシュ成形、回転成形、押出成形、ブロー成形、フィルム成形（キャスト法、テンター法、インフレーション法等）等の各種成形法で成形される家電・OA機器、ゲーム機器、事務機器用のハウジング製品、ICトレイなどの各種プラスチック容器、各種包材用フィルム、床材用シート、人工芝、マット、自動車部品等の帯電防止性を必要とする各種成形材料の帯電防止剤用のポリマーとして極めて有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C09K 3/16

識別記号

106

FI

C09K 3/16

テーマコード(参考)

106D

(31) 優先権主張番号 特願2000-16364 (P2000-16364)
(32) 優先日 平成12年 1 月 25 日 (2000. 1. 25)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

F ターム (参考) 4J002 BB011 BC021 BD121 BG021
BP032 CB001 CF001 CG001
CK021 CL001 FD102
4J031 AA12 AA53 AA55 AA58 AB01
AC03 AC07 AC08 AD01 AF30